PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22. 1. Dezember 1914. Redaktionsschluß für No. 23 am 1. Dezember 1914. 15. Jahrgang.

INHALT:

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.
Karl Baedeker. S. 901.
Georg Fuhrmann. S. 902.

Originalmitteilungen:
R. Plank, Über den Zusammenhang zwischen dem Joule-Thomson-Effekt, der spezifischen Wärme und der Zustandsgleichung. S. 904.
M. Abraham, Der Drehimpuls des Lichtes. S. 914.
H. R. Woltjer, Magnetische Zerlegung der Spektrallinien und Temperatur. S. 918.
F. Paneth, Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente. S. 924.

Physikalische Technik:
Gebr. Ruhstrat, Präzisions-Demonstrations-Meß-Rheostat. S. 929.

Besprechungen:
J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. S. 930.
R. W. Wood, Optique physique. I. II. S. 931.
D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes in ruhenden isotropen Körpern. S. 932.

Personalien. S. 932.

Angebote. S. 932.

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.

Karl Baedeker (Jena).

Es war am 31. Juli, als ich aus meinem Hörsaal trat und zu dem auf dem Korridor stehenden Kollegen Baedeker sagte: So, jetzt ist wieder einmal ein Semester zu Ende! Er aber hatte noch eine Vorlesungsstunde vor sich und gestand mir, wie ungern er dahinein ginge, seine Gedanken weilten ganz wo anders. In der Tat war ja die Mobilmachung stündlich zu erwarten, und längst hatte er, der Artillerie-Oberleutnant, den Befehl in der Tasche, am ersten Mobilmachungstage sich in Halberstadt einzufinden. Ich drückte ihm die Hand und sagte mit größerer äußerer als innerer Sicherheit: Auf Wiedersehen! Eine Woche darauf war er schon als Ordonnanzoffizier beim Stabe der 14. Infanteriebrigade an der Seite seines Generals bei dem Sturme auf Lüttich gefallen, als erstes Kampfesopfer der Stadt und Universität Jena; war der Gattin der Gatte, den beiden Kindern der Vater entrissen. Noch am 5. August hatte er über die erbitternde Teilnahme der belgischen Zivilbevölkerung am Kampfe berichtet und auf den bevorstehenden Sturm auf das Fort Fléron hingewiesen. Am Morgen des 6. August, noch in der Dunkelheit, brach die Brigade auf und wurde alsbald vom heftigsten Feuer empfangen. In einem Augenblicke der Ermattung des Angriffs sprengte der General mit seinem Ordonnanzoffizier vor: ein Granatschuß tötete beide. Sie fanden mit fünf anderen Offizieren ihr Grab in

K. Baedeker

einem Garten der Ortschaft Rétinne, acht Kilometer östlich von Lüttich. Die Trauer um den fein besaiteten, liebenswerten Kollegen war so allgemein, daß man einige Tage mehr von seinem Tode als von dem Fortgange des Krieges sprach, und das will viel sagen.

Als Sohn des Verlagsbuchhändlers Fritz Baedeker, Herausgebers der Reisebücher, am 3. Febr. 1877 in Leipzig geboren, hat der Dahingegangene nur ein Alter von 37 Jahren erreicht und doch in dieser Zeit auch der physikalischen Wissenschaft, der er sich bald zuwandte, wertvolle Dienste geleistet. Nach dem Abgange vom Gymnasium studierte er in Genf, Heidelberg, München und Göttingen, promovierte 1900 bei Nernst, arbeitete bei Wiener, W. Wien und Des Coudres und war Assistent bei König in Greifswald. 1907 habilitierte er sich in Jena, wo er 1910 zum außerordentlichen Professor ernannt wurde. Von der physikalischen Chemie ausgegangen, kam er bald auf Spezialprobleme der metallischen Leitung und der Thermoelektrizität, und es gelang ihm hier merkwürdige Beziehungen und Anomalien aufzufinden. Durch sein Buch „Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern" hat er bewiesen, wie gut er es auch verstand, einen Überblick über ein größeres Gebiet zu gewinnen und andere davon Nutzen ziehen zu lassen. Als akademischer Lehrer hat er seinen Platz in mehr als normaler Weise ausgefüllt; insbesondere hat er sich der Aufgabe, das Hauptkolleg über Experimentalphysik durch ein kleineres mit komplizierteren Demonstrationen für Fortgeschrittene zu ergänzen, in vortrefflicher Weise und mit gutem Erfolge entledigt. Wie er seinen Lehrberuf auffaßte, bezeugt u. a. der Abschiedsbrief eines Studenten, der ihm für die immer gleiche Hingabe an seine Schüler dankt, „deren Förderung er sich habe angelegen sein lassen, selbstlos und unbekümmert um sein Prestige, allein im Interesse der Wissenschaft".

Wir wollen nicht die, in jetziger Zeit doppelt widersinnige Phrase wiederholen, sein Tod schaffe eine unausfüllbare Lücke; es wäre schlimm um unser Vaterland bestellt, wenn dem so wäre. Aber gerade daran, daß dem nicht so ist, daß namentlich unsere Wissenschaft und unser Hochschulwesen gefestigt genug sind, um selbst nach schwersten Verlusten wieder aufzuleben und neu zu erblühen, daran hat auch Baedeker zu seinem Teile ein köstliches Verdienst, und so hat er seine Kraft zweimal dem Vaterlande nutzbar gemacht: im Leben und im Tode. Dem Menschen aber werden wir, unterstützt durch das Bild seiner vornehmen Persönlichkeit, gern und dauernd unser Gedenken weihen.

Jena, Oktober 1914.

Felix Auerbach.

Georg Fuhrmann (Berlin).

Der verdienstvolle Leiter der physikalischen Abteilung der „Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt" in Adlershof bei Berlin, Dr. phil. Georg Fuhrmann hat am 4. September in der Gegend von Antwerpen den Tod auf dem Schlachtfelde gefunden.

Georg Fuhrmann ist am 27. Dezember 1883 zu Hannover geboren, erwarb sich an der „Leibnizschule" dortselbst das

Zeugnis der Reife und bezog im Herbst 1902 die Technische Hochschule in Hannover, um Elektrotechnik zu studieren. Nachdem er im Anfang des Jahres 1907 das Diplomexamen abgelegt hatte, siedelte er als Assistent des Unterzeichneten nach Göttingen über; dort war er zunächst mit Vorarbeiten für das Projekt einer „Modellversuchsanstalt für Luftfahrt" betraut, hat dann die Pläne bearbeitet, hernach die Bauaufsicht geführt, ferner die Apparate für die innere Einrichtung der Anstalt konstruiert, sie in Gang gebracht und justiert. Nach Fertigstellung der Anstalt war er — mit einer Unterbrechung durch Ableistung seines Militärdienstjahres — bis zum Herbst 1912 als Beobachter an der Anstalt tätig.

J. Fuhrmann

Aus dieser Tätigkeit, der er mit feinem Verständnis und hingebender Gewissenhaftigkeit oblag, sind eine Reihe von Veröffentlichungen hervorgegangen, deren wichtigste seine inhaltsreiche Dissertation „Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Ballonmodellen" ist (veröffentlicht im Jahrbuch der Motorluftschiff-Studiengesellschaft 1911/12). In dieser Dissertation sind für eine Reihe von Körperformen, wie sie bei Lenkluftschiffen üblich sind, die Potentialströmungen einer reibungslosen Flüssigkeit berechnet, ferner ist an Modellen, die den berechneten Formen entsprechen, die Druckverteilung in strömender Luft beobachtet und mit der theoretisch berechneten Druckverteilung verglichen, wobei sich eine überraschend große Übereinstimmung ergibt. Ferner sind die Luftwiderstände der Modelle bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten gemessen.

Von anderen Publikationen sind hauptsächlich die „Mitteilungen der Göttinger Modellversuchsanstalt" in der Zeitschrift für Flugtechnik und Motorluftschiffahrt zu erwähnen, von denen die folgenden von ihm stammen:

Nr. 3. Widerstands- und Druckmessungen an Ballonmodellen I. 1910, S. 130.

Nr. 4. Verhalten von Ballonkörpern bei Schrägstellung. 1910, S. 161.

Nr. 8. Widerstands- und Druckmessungen an Ballonmodellen II. 1911, S. 165.

Nr. 12. Untersuchungen an einem Propellermodell. 1913, S. 89.

Während seiner Göttinger Zeit und auch später noch hat sich Fuhrmann auch als Referent betätigt, so bearbeitete er längere Zeit das Gebiet Aerodynamik und Luftschiffahrt für die Beiblätter der Annalen der Physik.

Seinen Publikationen gleichzustellen sind die mannigfachen Apparate und Meßgeräte, die er konstruiert hat, und die von seiner hervorragenden Begabung für feinmechanische Konstruktionen Zeugnis ablegen.

Im Herbst 1912 wurde er an die neugegründete Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt in Adlershof berufen, in der er bald die Leitung der physikalischen Abteilung übertragen erhielt. Seine dortige Tätigkeit, die sich aufs schönste zu entfalten begonnen hatte, wurde jäh unterbrochen durch den Krieg, aus dem er nicht mehr zurückkehren sollte!

Dem kenntnisreichen und fast zu bescheidenen, immer liebenswürdigen Manne waren alle zugetan, die mit ihm zu tun hatten. Sein Tod, aufs lebhafteste betrauert von allen seinen Mitarbeitern, bedeutet einen schweren Verlust für das flugtechnische Versuchswesen. Seine Arbeiten werden ihm ein dauerndes Andenken sichern. L. Prandtl.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Zusammenhang zwischen dem Joule-Thomson-Effekt, der spezifischen Wärme und der Zustandsgleichung.

Von Rudolph Plank.

Die Drosselversuche, welche Joule und Thomson[1]) vor mehr als 50 Jahren mit Luft und anderen Gasen ausführten, sind schon oft als Ausgangspunkt für thermodynamische Berechnungen aller Art gewählt worden. Die Schlußfolgerungen, die sich aus solchen Berechnungen ergeben, haben sich als überaus fruchtbar erwiesen und sowohl in der Wissenschaft, wie auch in der Technik volle Anerkennung gefunden. Das charakteristische Merkmal für den Drosselprozeß ist bekanntlich die Unveränderlichkeit des Wärmeinhalts i[2]), welcher sich aus der Summe der inneren Energie u und des Produktes APv zusammensetzt, wenn $A = \frac{1}{427}$ das mechanische Wärmeäquivalent, P den Druck in kg pro qm und v das spezifische Volumen in cbm pro kg bedeutet. Es ist also beim Drosseln

$$i = u + APv = \text{konst.}$$

Joule und Thomson haben die Ergebnisse ihrer Versuche in die Form

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{a}{T^2} \qquad (1)$$

gekleidet, wobei T die absolute Temperatur bedeutet und a eine Konstante sein soll.

1) Thomson-Joule, Phil. Trans. 1862, S. 579.
2) i ist eins der von Gibbs eingeführten thermodynamischen Potentiale.

Auf den Zusammenhang zwischen der Größe $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ und anderen kalorischen und thermischen Größen hat Thomson (Lord Kelvin) selbst hingewiesen und die außerordentlich wichtige Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{A}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] = \frac{AT^2}{c_p}\left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right)_P \qquad (2)$$

abgeleitet. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p konstant ist, wodurch naturgemäß der Gültigkeitsbereich der Schlußfolgerungen entsprechend eingeschränkt wird, hat Thomson aus den Gleichungen (1) und (2) durch einfache Integration die Zustandsgleichung

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{ac_p}{3AT^2} \qquad (3)$$

abgeleitet, in welcher $R = \frac{848}{\mu}$ die Gaskonstante und μ das Molekulargewicht bedeutet. Die Zustandsgleichung (3) enthält das Volumen nur in erster Potenz, eignet sich also vorzüglich zur Berechnung von v aus den Werten von Druck und Temperatur, die der Beobachtung leichter zugänglich sind, ferner enthält Gl. (3) im Korrektionsglied nur die Temperatur, so daß an Einfachheit nichts zu wünschen übrig bleibt. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, daß Gl. (3) die spezifischen Volumina des Stickstoffes bis an die Sättigungsgrenze für Drucke von 0,1 bis 4 Atmosphären mit unübertrefflicher Genauigkeit wiedergibt.

1) Diese Zeitschr. 11, 633, 1910.

Aus der Verbindung der Gl. (1) und (2)

$$A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = c_p \frac{a}{T^2} \qquad (4)$$

hat N. Schiller[1]) unter der allgemeinen Voraussetzung, daß c_p nicht konstant, sondern eine Funktion vom Druck und von der Temperatur ist, für c_p die Lösung

$$c_p = T^2 \cdot F(T^3 - 3aP)$$

gefunden. Bezeichnet man die spezifische Wärme bei unendlicher Verdünnung, also im Grenzfalle für $P = 0$ mit c^0_p so wird

$$c_p = c^0_p \left(1 - \frac{3aP}{T^3}\right)^{-\frac{1}{3}}.$$

Mit diesem Wert von c_p erhält man aus Gl. (4) die Zustandsgleichung

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p T}{3AP}\left[1 - \left(1 - \frac{3aP}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \qquad (5)$$

die theoretisch genauer ist als Gl. (3) und in die letztere übergeht, wenn man in erster Annäherung

$$\left(1 - \frac{3aP}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{aP}{T^3}$$

setzt.

So weit reichten die Konsequenzen, die aus den Drosselversuchen von Joule und Thomson in bezug auf die spezifische Wärme c_p und auf die Zustandsgleichung gezogen werden konnten.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Gl. (1), (3) und (5) selbst in einem beschränkten Druck- und Temperaturgebiet die Gesetzmäßigkeiten nicht für alle Körper richtig wiederzugeben imstande sind; insbesondere fällt der Exponent der Temperatur im Nenner der rechten Seite der Gl. (1) und (3) für verschiedene Stoffe sehr verschieden aus. Callendar[2]) bringt in einer ausgezeichneten Abhandlung in dem allgemeineren Ansatz

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{a}{T^n} \qquad (1a)$$

und der daraus resultierenden angenäherten Zustandsgleichung

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{ac^0_p}{(n+1)AT^n} \qquad (3a)$$

den Exponenten n mit dem Verhältnis $\varkappa = \frac{c^0_p}{c^0_v}$ der spezifischen Wärmen c^0_p und c^0_v im vollkommenen Gaszustand (bei unendlicher Verdünnung) in Verbindung und setzt

$$n = \frac{c^0_v}{AR} = \frac{1}{\varkappa - 1}. \qquad (6)$$

Setzt man die Abhängigkeit von $\varkappa$ von der Atomzahl im Molekül nach der Maxwellschen Theorie als richtig voraus, so ergibt sich:

für einatomige Gase $n = 1{,}5$
„ zweiatomige „ $n = 2{,}5$
„ dreiatomige „ $n = 3{,}5$ usw.

steigend um die Einheit für jedes weitere Atom im Molekül.

Die angeführten Zahlen scheinen mit den tatsächlichen Werten des Exponenten n nur annähernd übereinzustimmen, doch tritt die Tendenz, daß n mit wachsender Atomzahl zunimmt, klar hervor; so setzt Callendar[1]) selbst für den dreiatomigen Wasserdampf $n = \frac{10}{3} = 3{,}33$ statt 3,5. Denselben Wert benutzte Mollier[2]); die von ihm verwendete Zustandsgleichung lautet:

$$v - v' = \frac{RT}{P} - C\left(\frac{273}{T}\right)^{10}, \qquad (7)$$

wobei C eine Konstante bedeutet. Gl. (7) unterscheidet sich von (3a) nur durch das sehr kleine Zusatzglied v', welches bei allen praktischen Rechnungen vernachlässigt werden kann. Das Zusatzglied v' hat dieselbe Bedeutung, wie das Kovolumen in der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Mollier setzt v' gleich dem Volumen des flüssigen Wassers bei Zimmertemperatur. Da für Wasserdampf erfahrungsgemäß $\varkappa = 1{,}3$ ist, so wird mit $n = \frac{10}{3}$ die Gl. (6) erfüllt.

R. Linde[3]), auf dessen Zustandsgleichung weiter unten eingegangen werden soll, setzt $n = 3$, betont jedoch auf Seite 68, daß sich der Anschluß der Gleichung an die Versuchswerte nicht verschlechtert, wenn $n = 3{,}5$ gesetzt wird und dabei gleichzeitig eine andere Konstante in seiner Gleichung verändert wird. Er zieht den Exponenten $n = 3$ vor, um die Zahlenrechnungen nicht durch Einführung eines gebrochenen Exponenten zu erschweren.

Für zweiatomige Gase, also auch für Luft, würde die Annahme von Callendar auf den Wert $n = 2{,}5$ führen, während Joule und

1) N. Schiller, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 22, 110, 1890 und Wied. Ann. **40**, 149, 1890; vgl. auch M. Planck, Vorles. über Thermodynamik, 2. Aufl., S. 123.
2) Callendar, Proc. Roy. Soc. **67**, 266, 1900.

1) Callendar, Encyclop. Brit. Artikel, „Thermodynamics" und „Vaporisation".
2) Mollier, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf, bei J. Springer 1906.
3) R. Linde, Die thermischen Eigenschaften des gesättigten und überhitzten Wasserdampfes. Mitteil. über Forsch.-Arbeiten, herausg. vom Verein deutsch. Ing. **21**, 57, 1905.

Thomson für Luft aus ihren Versuchen $n = 2$ fanden. Es sei bemerkt, daß die Versuche der beiden Forscher nur innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen (zwischen 4^0 und etwa 100^0 C) ausgeführt wurden und bei den höheren Temperaturen eine nicht unbedeutende Streuung aufweisen[1]).

Neuere Versuche von Bradley und Hale[2]), die bei Temperaturen von 0^0 bis -100^0 C vorgenommen wurden, lassen deutlich erkennen (vgl. die Tabelle auf S. 283 der Originalarbeit a. a. O.), daß besonders bei tiefen Temperaturen der Exponent $n = 2$ nicht mehr ausreicht und durch einen höheren ersetzt werden muß. Besonders kennzeichnend dafür, daß dem Exponenten $n = 2$ im Ansatz von Joule und Thomson keinerlei universelle Bedeutung beizumessen ist, ist der von Rose-Innes[3]) erbrachte Nachweis, daß die Beobachtungen beider Forscher sich ebensogut durch die Formel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{\alpha}{T} - \beta$$

mit 2 Konstanten α und β darstellen lassen. Auf diese Formel werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Eine zweite wesentliche Unvollkommenheit der Formel (1) ist darin zu erblicken, daß die Abkühlung bei der Drosselung sich unabhängig vom (mittleren) Drosseldruck ergibt. Joule und Thomson steigerten bei ihren Versuchen den Druck nur bis ca. 6 Atmosphären und fanden, daß die gesamte Abkühlung dem Druckabfalle proportional ist, was aus Gl. (1) unmittelbar folgt. Über den Einfluß der absoluten Höhe des Druckes konnten die genannten Forscher im engen untersuchten Druckgebiet nichts aussagen. Die Erfahrungen an Lindeschen Luftverflüssigungsmaschinen lehrten jedoch, daß es nutzlos ist, den Druck über ein bestimmtes Maß zu erhöhen, woraus man schließen muß, daß der Kühleffekt mit zunehmendem Druck sinken muß. In der Tat fand Kester[4]) daß Kohlensäure von Zimmertemperatur bis zu 40 Atm. bei der Drosselung der Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = a - bP \qquad (8)$$

genügt. Im Gegensatz dazu hatte Natanson[5]) bei Kohlensäure von 20^0 eine Zunahme der Abkühlung mit dem Druck, der bis 25 Atm. gesteigert wurde, nach der Formel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = a_1 + b_1 P \qquad (8a)$$

festgestellt. Vogel[1]) führt die Ergebnisse Natansons auf Versuchsfehler zurück; bei eigenen Versuchen mit Luft und Sauerstoff, die bei $+10^0$ C und bei Drucken bis zu 150 Atm. durchgeführt wurden, wobei der Druck stets um 6 Atm. abgedrosselt wurde, findet Vogel im Einklang mit Kester

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{a - bP}{T^2}, \qquad (9)$$

wobei er also innerhalb enger Temperaturgrenzen die Reduktion im umgekehrten Verhältnis zum Quadrat der absoluten Temperatur, wie in Gl. (1) als zulässig erachtet. Mißt man den Druck in kg pro qcm (technische Atmosphäre), so ergeben sich, reduziert auf 0^0 C, folgende Zahlenwerte für a und b:

Luft: $a = 0{,}268 \cdot (273)^2$;
$b = 0{,}00086 \cdot (273)^2$

Sauerstoff: $a = 0{,}313 \cdot (273)^2$;
$b = 0{,}00085 \cdot (273)^2$.

Den Einfluß der absoluten Höhe des Druckes auf die Abkühlung haben in neuerer Zeit noch Dalton[2]) sowie Bradley und Hale[3]) studiert. Beide Forscher haben nicht die Größe $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$, sondern die endliche Abkühlung $\triangle T$ beim Abdrosseln von einem Druck P_1 auf 1 Atm. gemessen. Die Berechnungen von Dalton für Wasserstoff auf Grund der Zustandsgleichung von Kamerlingh-Onnes sowie die Versuche mit Luft bei 0^0 C und bei Drucken bis $P_1 = 42$ Atm., haben ergeben, daß sich die Abkühlung $\triangle T$ in der Form

$$\triangle T = A(P_1 - 1) + B(P_1^2 - 1) + C(P_1^3 - 1) + \ldots\ldots$$

schreiben läßt, wobei für Luft die ersten 2 Terme rechts ausreichen. Die Faktoren A, B, C usw. sind dabei Funktionen der Temperatur (Anfangstemperatur T_1). Für $T_1 = 273^0$ findet Dalton für Luft, wenn der Druck in kg pro qcm gemessen wird

$$A = 0{,}264; \qquad B = -0{,}000195.$$

Bradley und Hale haben den Druck P_1 bis auf 204 Atm. gesteigert und die Anfangs-

1) Vgl. W. Schüle, Techn. Thermodynamik, II. Bd. S. 64, 1914.

2) Bradley u. Hale, The nozzle expansion of air at high pressure, Phys. Rev. **29**, 258, 1909.

3) Rose-Innes, Phil. Mag. **45**, 227, 1898.

4) Kester, Der Joule-Thomson-Effekt in Kohlensäure, diese Zeitschr. **6**, 44, 1905.

5) Natanson, Über die Abkühlung der Kohlensäure, Wied. Ann. **31**, 502, 1887.

1) Vgl. Vogel, Über die Temperaturänderung von Luft und Sauerstoff usw. Diss. München und Mitteil. über Forsch.-Arbeiten d. Ver. d. Ing. **108/109**, S. 1, 1911.

2) J. P. Dalton, Communications, Leiden, **109a**, **109c**, 1909.

3) Bradley u. Hale, a. a. O.

temperatur T_1 zwischen 0 und -100^0 C verändert. Sie finden, daß etwa drei Viertel ihrer zahlreichen Beobachtungswerte sich annähernd durch die Gleichung

$$\Delta T = \left[A_0 (P_1 - 1) - B_0 (P_1 - 1)^2\right]\left(\frac{273}{T_1}\right)^2$$

wiedergeben lassen, wobei A_0 und B_0 Konstanten sind. Die Druckfunktion läßt sich ohne weiteres in die vorher mitgeteilte Daltonsche Form überführen; man erhält

$$\Delta T = \left[(A_0 + 2B_0)(P_1 - 1) - B_0 (P_1^2 - 1)\right]\left(\frac{273}{T_1}\right)^2.$$

Bradley und Hale finden, daß obige Gleichung ihre Versuchswerte bei tiefen Temperaturen (von etwa -60^0 abwärts) nicht wiederzugeben vermag. Wie wir schon erwähnt hatten, wird besonders der Exponent der Temperatur merklich größer als 2. Die Verfasser geben a. a. O. auf S. 284 zwei Formeln an, welche beide recht komplizierte Druck- und Temperaturfunktionen darstellen, dafür aber die Gesamtheit ihrer Versuchszahlen genau enthalten. Auf eine Wiedergabe dieser Formeln wird hier verzichtet, da sie sich infolge ihres komplizierten Aufbaus zur praktischen Berechnung des Kühleffekts nicht eignen und auch nur einen rein empirischen Charakter haben.

Auch bei Wasserdampf hat es sich herausgestellt, daß der einfache Ansatz nach Gl. (1) bzw. (1a) nicht mehr genügt.

So zeigte R. Linde[1]), daß sich die Drosselversuche, die Grindley[2]) und Griessmann[3]) mit Wasserdampf durchgeführt haben, mit befriedigender Genauigkeit durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{a}{(1 + bP)T^3} \qquad (10)$$

wiedergeben lassen. Dabei ist die Abhängigkeit von der Temperatur mit Rücksicht auf das kleine untersuchte Temperaturgebiet nur eine angenäherte.

Es sei noch bemerkt, daß sich aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Veränderlichkeit des Ausdruckes $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ mit Druck und Temperatur ergibt[4]) und zwar nimmt dieser Ausdruck mit wachsendem Druck ab, solange die reduzierte Temperatur $\Theta > 2$ ist, also z. B. bei Luft von Zimmertemperatur. Dagegen für $\Theta < 2$ nimmt der Kühleffekt mit wachsendem Druck zu und dann nach Durchschreiten eines Maximalwertes wieder ab. Das Maximum tritt unter einem Druck auf, der, besonders bei tiefen Temperaturen, nicht viel verschieden ist vom kritischen Druck. Danach würde sich für Kohlensäure bei Zimmertemperatur ($\Theta \sim 1$) in der Tat eine Zunahme des Kühleffektes mit wachsendem Druck ergeben, wie es die Gl. (8a) von Natanson erkennen läßt. Ein ähnliches Verhalten müßte nach der van der Waalsschen Gleichung auch Wasserdampf im technisch wichtigen Gebiet im Gegensatz zu Gl. (10) aufweisen. Über den wahren Sachverhalt können jedoch nur eingehende Versuche entscheiden. Zahlenmäßig sind die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten Werte von $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ in genügender Übereinstimmung mit den Messungen von Vogel.

Aus den angeführten Gründen ist es einleuchtend, daß man ein viel weiteres Druck- und Temperaturgebiet umfassen können wird, wenn man an Stelle der Gl. (1) von dem viel allgemeineren Ansatz

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{\varphi(P)}{T^n} \qquad (11)$$

ausgeht, wobei $\varphi(P)$ eine ganz beliebige Funktion des Druckes darstellt. Es soll nun gezeigt werden, welcher Ausdruck sich daraus für die spezifische Wärme c_p ergibt und welche Form die Zustandsgleichung annimmt. Aus Gründen, die sofort einzusehen sein werden, setzen wir in Gl. (11) $\varphi(P) = \frac{df(P)}{dP} = f'(P)$ also

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{f'(P)}{T^n} \qquad (11a)$$

oder in Verbindung mit Gl. (2)

$$A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = \frac{c_p f'(P)}{T^n}.$$

Durch Differentiation nach der Temperatur erhält man:

$$AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = \frac{f'(P)}{T^n}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{n f'(P)}{T^{n+1}} c_p.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich mit Hilfe der bekannten Beziehung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

folgende partielle Differentialgleichung für c_p:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T + \frac{f'(P)}{T^n}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{n f'(P)}{T^{n+1}} c_p = 0.$$

1) a. a. O. S. 86.

2) Grindley, An experimental investigation usw. Phil. Trans. of the Royal Soc., London, **194**, 1, 1900.

3) Grießmann, Mitteil. üb. Forsch.-Arb. d. Ver. d. Ing. **13**, 1, 1904.

4) Vgl. hierüber besonders Schüle, Techn. Thermodynamik, II. Bd., S. 61—67, 1914.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung lautet

$$c_p = T^n \cdot F\left\{T^{n+1} - (n+1)\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{1)}.$$

Die noch unbekannte Funktion F bestimmt sich dadurch, daß im Grenzfall für $P = 0$ die spezifische Wärme den Wert c^0_p annimmt, der dem idealen Gaszustand entspricht. Nehmen wir zunächst an, daß c^0_p konstant ist, so erhält man

$$c^0_p = T^n \cdot F(T^{n+1})$$

und daraus

$$F(T^{n+1}) = c^0_p (T^{n+1})^{-\frac{n}{n+1}}$$

und damit

$$c_p = c^0_p T^n \left\{T^{n+1} - (n+1)\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{-\frac{n}{n+1}} =$$

$$= c^0_p \left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{-\frac{n}{n+1}}. \quad (12)$$

Neben diesem genauen Wert von c_p wird für nicht übermäßig hohe Drucke und in genügender Entfernung vom gesättigten Dampfzustand der Näherungswert

$$c_p = c^0_p \left\{1 + \frac{n}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\} \quad (12a)$$

genügen.

Wenn c^0_p nicht konstant ist, sondern, wie die neueren Forschungen ergeben haben, mit der Temperatur, wenn auch langsam, wächst, so kann man setzen

$$c^0_p = k_1 + k_2 T. \quad (13)$$

Es wird dann

$$F(T^{n+1}) = \frac{k_1 + k_2 T}{T^n} = \frac{k_1 + k_2 (T^{n+1})^{\frac{1}{n+1}}}{(T^{n+1})^{\frac{n}{n+1}}}$$

und an Stelle von Gl. (12)

$$c_p = \frac{k_1}{\left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{\frac{n}{n+1}}} + \frac{k_2 T}{\left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{\frac{n-1}{n+1}}}.$$

Der entsprechende Näherungswert ist

$$c_p = k_1 + k_2 T + \frac{k_1 n\left[f(P) - f(0)\right]}{T^{n+1}} + \frac{k_2 (n-1)\left[f(P) - f(0)\right]}{T^n}.$$

Da k_2 nur ein sehr kleiner Wert ist, so kann man das letzte Glied unbedenklich streichen und mit gleicher Berechtigung könnte man im vorletzten Glied an die Stelle von k_1 den Wert c^0_p setzen.

Es wird dann analog Gl. (12)

$$c_p = c^0_p + \frac{k_1 n\left[f(P) - f(0)\right]}{T^{n+1}} = \sim$$

$$= \sim c^0_p \left\{1 + \frac{n}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\} \quad (12b)$$

Der Einfluß des Druckes auf die spezifische Wärme hängt von der Form der Funktion $f(P)$ ab. Was den Einfluß der Temperatur anbetrifft, so erkennt man, daß bei relativ tiefen Temperaturen, also in der Nähe des gesättigten Dampfzustandes, die spezifische Wärme mit wachsender Temperatur abnimmt und sich dem Werte c^0_p nähert; da nun aber c^0_p selbst wieder mit der Temperatur wächst, so müssen die Isobaren der spezifischen Wärme offenbar ein Minimum aufweisen, was in vollem Einklang mit den neuesten Messungen steht[1]). Die Lage der Minimalwerte läßt sich für jeden beliebigen Druck leicht finden, wenn man Gl. (12b) nach T differenziert und das Resultat gleich Null setzt; es wird mit Rücksicht auf Gl. (13)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_P = k_2 - \frac{k_1 n(n+1)\left[f(P) - f(0)\right]}{T^{n+2}} = 0$$

und daraus

$$f(P) - f(0) = \frac{k_2 T^{n+2}}{k_1 n(n+1)}.$$

Setzt man diesen Wert in Gl. (12b) ein, so findet man den geometrischen Ort aller Minimalwerte von c_p:

$$c_{p\,\text{min.}} = k_1 + \frac{n+2}{n+1} k_2 T. \quad (14)$$

Alle Minimalwerte liegen also im c_p/T-Diagramm auf einer geraden Linie, die etwas steiler verläuft als die Gerade der c^0_p-Werte nach Gl. (13).

Kehren wir nun wieder zur genauen Gl. (12) zurück und suchen die aus derselben in Verbindung mit Gl. (2) resultierende Form der Zustandsgleichung. Durch Integration der Gl. (2) bei veränderlichem c_p ergibt sich:

1) Diese Lösung ergibt sich zwanglos, wenn man in vorstehender Differentialgleichung an Stelle von c_p eine neue Veränderliche $x = \frac{c_p}{T^n}$ einführt.

1) Vgl. Knoblauch u. Jakob, Über die Abhängigkeit der spez. Wärme des Wasserdampfs von Druck und Temperatur. Mitt. üb. Forsch.-Arb. d. Ver. d. Ing. 35/36, 109, 1906.

$$\frac{v}{T} = \Psi(P) + \frac{1}{A}\int \frac{c_p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i dT.$$

Die Funktion $\Psi(P)$ wird dadurch ermittelt, daß im Grenzfall für ideale Gase einerseits $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = 0$ und anderseits $\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$ wird; daraus folgt

$$\Psi(P) = \frac{R}{P}.$$

Ferner erhält man aus den Gl. (11a) und (12):

$$\int \frac{c_p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i dT = c^0_p f'(P)\int \left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{-\frac{n}{n+1}} \cdot \frac{dT}{T^{n+2}} =$$

$$= \frac{c^0_p f'(P)}{(n+1)[f(P) - f(0)]}\left[\left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{\frac{1}{n+1}} + K\right],$$

wobei K eine Integrationskonstante bedeutet. Der Wert derselben ergibt sich aus der Überlegung, daß das Integral auf der linken Seite der obigen Gleichung verschwindet, wenn $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = 0$ wird, d. h. wenn keine Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase mehr nachzuweisen sind. Dann muß aber auch nach Gl. (11a) $f'(P)$ für jeden Wert von P verschwinden und damit wird auch

$$f(P) = \int f'(P) dP = 0$$

für alle Werte von P einschließlich $P = 0$. Der Wert in der großen eckigen Klammer auf der rechten Seite der Gleichung reduziert sich dann auf $1 + K$ während der davorstehende Bruch $\frac{f'(P)}{f(P) - f(0)}$ einen unbestimmten Wert erhält, im allgemeinen aber durchaus endlich bleiben kann. Es folgt daraus für die Integrationskonstante K der Wert

$$K = -1,$$

so daß wir die Zustandsgleichung in der Form erhalten

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p}{A(n+1)} \cdot \frac{T f'(P)}{[f(P) - f(0)]}\left[1 - \left\{1 - \frac{n-1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{\frac{1}{n+1}}\right] \quad (15).$$

Diese genaue Zustandsgleichung ist für zahlenmäßige Rechnungen nicht sehr handlich. Man erhält auch hier sehr bequeme Annäherungswerte durch die Reihenentwicklung

$$\left\{1 - \frac{n+1}{T^{n+1}}\left[f(P) - f(0)\right]\right\}^{\frac{1}{n+1}} =$$

$$= 1 - \frac{[f(P) - f(0)]}{T^{n+1}} 1 - \frac{n}{2}\frac{[f(P) - f(0)]^2}{T^{2n+2}} - \ldots$$

In erster Annäherung findet man daraus

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p}{A(n+1)} \cdot \frac{f'(P)}{T^n}. \quad (15a)$$

Diese einfache Form wird schon in den meisten Fällen vollkommen ausreichen. Sie läßt sich auf dem vorerwähnten Wege aus der Näherungsgleichung (12a) direkt ableiten. Der Gültigkeitsbereich der Gl. (15a) ist dabei aber viel ausgedehnter, als er es für Gl. (12a) ist.

In zweiter Annäherung findet man

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p}{A(n+1)} \cdot \frac{f'(P)}{T^n} - \frac{c^0_p n}{2A(n+1)} \cdot \frac{f'(P)[f(P) - f(0)]}{T^{2n+1}}. \quad (15b)$$

Es ist noch interessant, zu prüfen, welcher Ausdruck sich für $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ ergibt, wenn man ihn rückwärts aus der angenäherten Gl. (15a) berechnet. Es wird mit Gl. (2) und (15a)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{AT^2}{c_p}\left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{c^0_p}{c_p} \cdot \frac{f'(P)}{T^n} \quad (16)$$

an Stelle des früheren Ansatzes Gl. (11a). Dieser Ausdruck scheint von allgemeinerer Bedeutung zu sein. In genügender Entfernung vom Sättigungszustand ist c_p nur sehr wenig verschieden von c^0_p und Gl. (16) weicht kaum von (11a) ab. Die Drosselung im Dampfzustand unterscheidet sich daher von der Drosselung im Gaszustand dadurch, daß der Kühleffekt mit dem Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c^0_p}{c_p}$ zu multiplizieren ist, welches immer kleiner ist als 1. Zu dem gleichen Schluß gelangte ich bereits in einer früheren Arbeit[1]). Neuerdings hat W. Schüle[2]) gezeigt, daß sich diese Gesetzmäßigkeit auch aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung herleiten läßt. Geht man nun von Gl. (16) aus, so sind die Gl. (12a) und (15a) nicht mehr Näherungsgleichungen, sondern sie gelten nunmehr genau.

1) Diese Zeitschr. 11, 633. 1910.
2) W. Schüle, a. a. O., S. 67.

Unter diesem Gesichtspunkt kann man jetzt aber an Stelle von Gl. (16) von der noch viel allgemeineren Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{c^0_p}{c_p}\left[\frac{f'_1(P)}{T^n} + \frac{f'_2(P)}{T^m}\right] \qquad (17)^1)$$

ausgehen und die sich daraus ergebenden Ausdrücke für die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme ermitteln. Gl. (17) wird imstande sein, die Temperaturänderung bei der Drosselung in einem noch weit größeren Bereich wiederzugeben als Gl. (11a). Sie bietet auch noch den Vorteil, daß sie tatsächlich eine Inversionskurve liefert, d. h. einen geometrischen Ort von Punkten im P/T-Diagramm, für welche $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ und damit die Temperaturänderung beim Drosseln verschwindet (Nullkurve). Die Gleichung dieser Kurve lautet $\frac{f'_1(P)}{f'_2(P)} = T^{n-m}$. Gleichungen von der Form (11a) liefern stets nur einen Inversionspunkt, was der Erfahrung widerspricht.

Aus Gl. (17) findet man ohne jede Schwierigkeit

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p f'_1(P)}{A(n+1)T^n} - \frac{c^0_p f'_2(P)}{A(m+1)T^m} \qquad (18)$$

und

$$c_p = c^0_p\left\{1 + \frac{n}{T^{n+1}}\left[f_1(P) - f_1(0)\right] + \frac{m}{T^{m+1}}\left[f_2(P) - f_2(0)\right]\right\}. \qquad (19)$$

Im speziellen Fall könnte nun $m = 0$ und $f'_2(P) = \beta =$ konst. werden. Die Zustandsgleichung lautet dann

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{c^0_p f'_1(P)}{A(n+1)T^n} - \frac{c^0_p \cdot \beta}{A}. \qquad (18a)$$

Dabei hat das Glied $\frac{c^0_p \beta}{A}$ offenbar die Dimension und die Bedeutung eines spezifischen Volumens; es wird bis auf das Vorzeichen identisch sein mit dem Kovolumen bzw. mit der Größe v' in Gl. (7). Aus der Beziehung

$$v' = -\frac{c^0_p \beta}{A}$$

läßt sich β berechnen. Man findet z. B. für Wasserdampf mit $v' = 0{,}001$ cbm pro kg, $A = \frac{1}{427}$, $c^0_p = 0{,}477$, $\beta = -4{,}91 \cdot 10^{-6}$, wenn der Druck in Gl. (17) in kg pro qm gemessen wird bzw. $\beta = -0{,}0491$ für den Druck in kg pro qcm. Man erkennt, daß β jedenfalls nur eine kleine stets negative Größe sein kann. Tritt also in der eckigen Klammer der Gl. (17) eine Konstante als Summand auf, so läßt sie sich aus dem angegebenen Zusammenhang mit der Zustandsgleichung leicht annähernd berechnen.

Rose-Innes[1]) zeigte, daß sich die Versuche von Joule und Thomson mit Luft, Kohlensäure und Wasserstoff durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{\alpha}{T} - \beta \qquad (17a)$$

zum Teil noch besser darstellen lassen als durch Gl. (1).

Da die Versuche von Joule und Thomson bei relativ hohen Temperaturen und niedrigen Drucken durchgeführt waren, so kann man für sie unbedenklich $c_p = c^0_p$ setzen und erkennt, daß dann die vorstehende Gleichung ein Spezialfall der Gl. (17) ist. Es soll nun gezeigt werden, daß Gl. (17a) mit den von Rose-Innes angegebenen Zahlenwerten für α und β im prinzipiellen Widerspruch mit der Zustandsgleichung steht. Greifen wir zum Beweis die Versuche mit Kohlensäure heraus. Wir sahen, daß die Konstante β den Wert $\beta = \frac{A v'}{c^0_p}$ haben muß. Dabei ist v' ungefähr gleich dem dritten Teil des kritischen Volumens, also für Kohlensäure $v' = 0{,}00072$ cbm/kg, während $c^0_p = 0{,}21$ wird. Daraus folgt:

$$\beta = 0{,}0804 \cdot 10^{-4}.$$

Rose-Innes setzt in Gl. (17a) $\alpha = 0{,}0757$ und $\beta = 1{,}442 \cdot 10^{-4}$, bezogen auf den Druck in kg pro qcm. Man sieht, daß β viel zu groß ist.

Es muß allerdings zugegeben werden, daß Gl. (1) die Versuchswerte für Kohlensäure sehr unbefriedigend wiedergibt. Man kann jedoch einen fast vollkommenen Anschluß an die Versuche erreichen, wenn man in Gl. (1) einfach den Exponenten der Temperatur erhöht, wie es auch für Wasserdampf geschehen ist. Da Kohlensäure ebenfalls dreiatomig ist, so war zu erwarten, daß der Exponent $n = 2$ zu klein sein wird. Ich finde, daß man mit $n = 2{,}55$ einen ausgezeichneten Anschluß an die Versuche erhält durch die Formel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = 1{,}347 \cdot 10^{-4}\left(\frac{273}{T}\right)^{2{,}55}. \qquad (17b)$$

Will man jedoch die Darstellungsform (17a) beibehalten, um damit in der Zustandsgleichung das Kovolumen zum Ausdruck zu bringen, so

1) An Stelle von 2 Funktionen könnte man in Gl. (17) auch 3 und noch mehr Funktionen einsetzen, ohne den Aufbau der Gl. (18) und (19) zu verändern.

1) Rose-Innes, Phil. Mag., Serie 5, **45**, 227, 1898.

werden die Versuche ebenso vollständig durch die Formel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = 1{,}426 \cdot 10^{-4}\left(\frac{273}{T}\right)^{2{,}35} - 0{,}080 \cdot 10^{-4} \quad (17c)$$

dargestellt, ohne daß bezüglich der Größe β ein innerer Widerspruch auftritt. Die Beiwerte 10^{-4} in (17b) und (17c) fallen fort, wenn man den Druck in kg pro qcm ausdrückt.

Nachstehende Tabelle zeigt den Vergleich der verschiedenen Formeln für Kohlensäure mit den Versuchszahlen[1]).

t	T	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i \cdot 10^4$				
°C	°C	gemessen	n. Gl. (1)	n. Gl. (17a)	n. Gl. (17b)	n. Gl. (17c)
0	273.0	1.344	1.344	1.332	1.347	1.345
7.4	280.4	1,265	1,277	1,260	1,258	1,259
35,6	308,6	0,987	1,051	1,010	0,987	0,990
54.0	327.0	0,854	0,935	0.874	0,851	0.853
93.5	366.5	0,625	0,744	0,625	0,636	0,634
97.5	370.5	0.619	0,729	0.602	0,618	0,616

Obgleich die 3 letzten Formeln im Versuchsbereich fast übereinstimmende Werte ergeben, so findet man bei weitergehenden Extrapolationen doch bedeutende Abweichungen. So ergibt sich die Inversationstemperatur, d. h. diejenige Temperatur, für die $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ verschwindet, aus Gl. (17a) zu $T_i = 525°$ und aus Gl. (17c) zu $T_i = 930°$. Der Versuch müßte entscheiden, welcher Wert richtiger ist.

Auch die Versuchswerte für Luft und Wasserstoff von Joule und Thomson lassen sich nach entsprechender Wahl der Konstanten a und n sehr gut durch Gleichungen von der Form (17c) wiedergeben, wobei man für β den seiner physikalischen Bedeutung entsprechenden Wert $\frac{A v'}{c^0_p}$ einführen kann. Die Einführung von β bedingt stets eine Verringerung des Exponenten gegenüber seinem Wert für $\beta = 0$.

Für Wasserstoff versagt bekanntlich die Gl. (1) vollständig, da sich für diesen Körper zwischen $t = 0$ und $t = 100°$ eine mit zunehmender Temperatur wachsende Erwärmung ergibt.

Mit Gl. (18a) wird man imstande sein, ein viel größeres Druck- und Temperaturgebiet zu umfassen als mit der Gl. (3a) bzw. (7). Nehmen wir als Beispiel den technisch wichtigsten Fall und zwar Wasserdampf an. Callendar und Mollier haben a. a. O. hierfür die Zustandsgleichung (7) verwendet, die bis zu Drucken von etwa 20 Atmosphären selbst das Volumen des trocken gesättigten Wasserdampfes, welches wir mit v'' bezeichnen wollen, sehr genau wiedergibt. Mit Gl. (6) geht (18a) über in die Form

$$v - v' = \frac{RT}{P} - \frac{Rf'(P)}{T^n}, \quad (18b)$$

so daß in Gl. (7) $f'(P) = \frac{C}{R} \cdot 273^n = \text{const}$ und $n = \frac{10}{3}$ gesetzt ist. Dabei ist für Wasserdampf die Gaskonstante $R = \frac{848}{\mu} = 47$ ($\mu = 18{,}02$ ist das Molekulargewicht) und nach Mollier $v' = 0{,}001$ und $C = 0{,}075$.

Betrachtet man nun aber $f'(P)$ nicht als Konstante, sondern führt in das Korrektionsglied auch den Druck ein, so wird das am einfachsten durch den Ansatz

$$Rf'(P) = (C_1 + C_2 P)273^n$$

geschehen können. Dann folgt aus (18b):

$$v - v' = \frac{RT}{P} - (C_1 + C_2 P)\left(\frac{273}{T}\right)^n. \quad (20)$$

Für v', R und n wollen wir dieselben Werte beibehalten wie oben, weil diese drei Größen eine bestimmte physikalische Bedeutung haben. Es bleibt dann noch übrig die zwei Konstanten C_1 und C_2, die rein empirisch sind, so zu wählen, daß die Versuchswerte in möglichst weiten Grenzen genau wiedergegeben werden. Als Grundlage hierfür wurde von einer sehr gründlichen Zusammenstellung von Schüle[1]) Gebrauch gemacht, welcher die Sättigungsvolumina des Wasserdampfs, unter Berücksichtigung aller Erfahrungswerte und unter Zuhilfenahme von Ausgleichverfahren sowie des Gesetzes von der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias, bis an den kritischen Punkt angegeben hat. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes dürfte den Schüleschen Werten von v'' immerhin noch einige Unsicherheit anhaften, da die Experimentalforschung in diesem Bereich noch gänzlich unzureichend ist.

Wählt man in Gl. (20) die Konstanten

$$C_1 = 0{,}068, \qquad C_2 = 5 \cdot 10^{-8},$$

so erkennt man aus folgender Tabelle, inwieweit die Werte von v'' nach Gl. (20) sowie nach Gl. (7) mit denjenigen von Schüle übereinstimmen.

1) Die Zahlen der ersten 5 Spalten sind dem Artikel von Rose-Innes a. a. O. entnommen. Die Drucke sind von Zoll Quecksilbersäule auf kg pro qcm umgerechnet.

1) W. Schüle, Die Eigenschaften des Wasserdampfs nach den neuesten Versuchen. Zeitschr. d. Ver. D. Ing. S. 1506, 1911.

t °C	T °C	$P \cdot 10^{-4}$ kg/qcm	v'' nach Mollier Gl. (7)	v'' nach Gl. (20)	v'' nach Schüle[1])	Abweichungen in Proz. d. Werte n. Gl. (20) gegen Schüle
50	323	0,125	12,091	12,102	12,02	+ 0,68
75	348	0,392	4,1353	4,1430	4,123	+ 0,49
100	373	1,033	1,6702	1,6728	1,674	— 0,07
125	398	2,371	0,7681	0,7697	0,771	— 0,17
150	423	4,868	0,3917	0,3931	0,3926	+ 0,13
175	448	9,131	0,2171	0,2177	0,2170	+ 0,32
200	473	15,84	0,1288	0,1291	0,1287	+ 0,31
225	498	25,97	(0,0810)	0,0802	0,0801	+ 0,12
250	523	49,48	(0,05315)	0,05163	0,0519	— 0,52
275	548	60,50	(0,03618)	0,03380	0,0342	— 0,90
300	573	87,41	(0,02551)	0,02243	0,0224	+ 0,13
325	598	122,66	(0,01842)	0,01444	0,0145	— 0,41
350	623	168,1	(0,01363)	0,00871	0,00870	+ 0,11
360	633	189,6	(0,01210)	0,00672	0,00667	+ 0,75
370	643	213,7	(0,01085)	(0,00512)	0,00474	+ 8,02
374	647	224,2	(0,01035)	(0,00387)	0,00290	+33,5

Während also Gl. (7) nur bis zu einem Sättigungsdruck von etwa 20 kg pro qcm angewendet werden darf, gibt Gl. (20) die Sättigungsvolumina v'' bis über 190 kg pro qcm, also in einem ca. 10mal größeren Druckbereich wieder, und zwar mit einem Fehler, der durchweg unterhalb 1 Proz. bleibt und im Mittel weniger als 0,4 Proz. beträgt. Hinsichtlich der Sättigungstemperatur reicht die Übereinstimmung der Werte von v'' nach unserer Gl. (20) mit denen Schüles bis $t = 360°$ also bis $14°$ vor dem kritischen Punkt. Zwischen $360°$ und $374°$ wachsen dann allerdings die Abweichungen sehr schnell an, so daß im kritischen Punkt selbst der Wert nach Gl. (20) denjenigen von Schüle um $^1/_3$ übersteigt. Wie aber bereits erwähnt, sind auch die Werte von Schüle in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nicht absolut sicher. Der von Battelli angegebene Wert $v_k = 0{,}004812$ ist wohl zweifellos zu hoch und der von Nadejdin $v_k = 0{,}00233$ zu tief; dagegen sei noch auf folgende Berechnung von v_k hingewiesen. Setzt man $\frac{R \cdot T_k}{P_k} = 0{,}01357 = v_0$, so fanden Ramsay und Young im Mittel für viele untersuchten Stoffe $\frac{v_0}{v_k} = 3{,}75$, also in unserem Falle

$$v_k = \frac{v_0}{3{,}75} = \frac{0{,}01357}{3{,}75} = 0{,}00362.$$

Die kinetische Theorie von O. E. Meyer führt nach Heilborn[1]) auf den Wert $\frac{v_0}{v_k} = \frac{8}{3}\sqrt{2} = 3{,}77$, der mit dem oberen fast vollkommen übereinstimmt. Einen sehr nahe liegenden Wert und zwar $\frac{v_0}{v_k} = \frac{1}{2}e^2 = 3{,}695$ (e = Basis der natürlichen Logarithmen) findet Dieterici[1]) aus seiner Zustandsgleichung; daraus folgt für uns $v_k = 0{,}00367$. Diese Zahlen kommen, wie die vorstehende Tabelle zeigt, unserem aus Gl. (20) berechneten Wert von $v_k = 0{,}00387$ bedeutend näher als dem Wert $v_k = 0{,}00290$ von Schüle. Bei derartigen Betrachtungen ist allerdings äußerste Vorsicht geboten, da bei Wasserdampf Polymerisationserscheinungen auftreten (Bildung von Molekülkomplexen), die eine Veränderung des Wertes von $\frac{v_0}{v_k}$ verursachen können. In der Tat sind von Young und Thomas für dieses Verhältnis Werte von 4 bis 4,5 für Alkohole und sogar der Wert 5 für Essigsäure beobachtet. Dadurch würde sich das kritische Volumen des Wasserdampfs wieder dem Schüleschen Werte nähern[2]).

Die vorstehenden Betrachtungen haben gezeigt, daß eine sehr einfache Verallgemeinerung der Gl. (7), die darin besteht, daß man eine Konstante durch eine lineare Druckfunktion ersetzt, den Gültigkeitsbereich der Gleichung außerordentlich erweitert. Die Gl. (20) entspricht in ihrem Aufbau fast vollkommen der von R. Linde[3]) angegebenen Zustandsgleichung

$$v = \frac{RT}{P} - (1 + BP)\left[C\left(\frac{373}{T}\right)^n - D\right], \quad (21)$$

welche sich nur durch das kleine Korrektionsglied BDP unterscheidet. Wie schon erwähnt, setzt Linde $n = 3$ statt $\frac{10}{3}$. Auf Seite 68 a. a. O. betont Linde, daß die Gleichung die Versuche gerade so gut wiedergibt, wenn man n bis 3,5 erhöht und dafür D im Verhältnis zu C verkleinert. Die Zahlenwerte der übrigen Koeffizienten sind allerdings in der Lindeschen Gleichung von den unsrigen verschieden. Linde setzt

$$R = 47{,}1, \quad B = 0{,}000002, \quad C = 0{,}031,$$
$$D = 0{,}0052, \quad n = 3.$$

Wenden wir uns nun zur Berechnung der spezifischen Wärme auf Grund der Gl. (20). Mit Hilfe der Beziehung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

1) Heilborn, Archives des sciences physiques et naturelles, Genf, (3), **26**, 1891.

1) Dieterici, diese Zeitschr. **1**, 73, 1899/1900.

2) Das kritische Volumen des Wassers hat auch noch H. N. Davis mit Hilfe der „geradlinigen Mittellinie" bestimmt. (Notes on certain thermal properties of steam, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **45**, 268, 1909/10.) Er findet, daß die Mittellinie nicht genau geradlinig verläuft, sondern oberhalb 120° durch die Gleichung

$$\frac{1}{v} = 0{,}4552 - 0{,}0004757\,(t-160) - 0{,}000000685\,(t-160)^2 \text{ g/cm}^3$$

dargestellt werden kann. Daraus findet Davis $v_k = 3{,}04$ cm³/g = 0,00304 m³/kg, indem er $t_k = 365°$ C einsetzt. Mit dem neueren Wert $t_k = 374°$ findet man $v_k = 0{,}00311$ m³/kg.

3) a. a. O.

findet man

$$c_p = c^0_p + \frac{A\,n\,(n+1)}{T}\left(\frac{273}{T}\right)^n P\left(C_1 + \frac{C_2}{2}P\right)$$

und mit Gl. (6)

$$c_p = c^0_p\left[1 + \frac{n}{R}\left(\frac{273}{T}\right)^n \frac{P}{T}\cdot\left(C_1 + \frac{C_2}{2}P\right)\right] =$$

$$= c^0_p\left(1 + \frac{\triangle c_p}{c^0_p}\right); \qquad (22)$$

dabei ist $\triangle c_p$ eine abgekürzte Bezeichnung, deren Bedeutung aus (22) hervorgeht.

Den nach Gl. (22) berechneten c_p-Werten haften die gleichen Fehler an, die man bei der Berechnung von c_p aus den Gleichungen (7) und (21) erhält. Eine gute Übereinstimmung mit den Messungen[1]) ergibt sich nur in einiger Entfernung von der Sättigung und für nicht zu hohe Drucke. Für trocken gesättigten Dampf ist die Übereinstimmung am schlechtesten und zwar sind die berechneten Werte systematisch zu klein, z. B. bei 4 kg/qcm um 2 Proz., bei 16 kg/qcm bereits um 22 Proz. Eine Begründung dieser Tatsache für alle Zustandsgleichungen von der Form der Gl. (15a) gab Jakob[2]); die Erklärung liegt darin, daß man bei der Bestimmung von c_p aus v das an sich unsichere Korrektionsglied von v zweimal nach T differenzieren muß. Daß die Fehler der nach Gl. (22) bestimmten c_p-Werte besonders für trocken gesättigten Dampf mit wachsendem Druck rasch zunehmen müssen, geht schon daraus hervor, daß c_p im kritischen Punkt unendlich groß werden muß, während Gl. (22) dafür einen durchaus endlichen Wert liefert. Es sei hervorgehoben, daß von dem zuletzt angeführten Gesichtspunkt die früher angegebene Gl. (12) viel besser geeignet zu sein scheint die tatsächlichen c_p-Werte richtig wiederzugeben. Soll im kritischen Punkt $c_p = \infty$ werden, so braucht in Gl. (12) die Funktion $f(P)$ nur der Bedingung

$$f(P_k) = f(0) + \frac{T_k^{n+1}}{n+1}$$

zu genügen.

Zum Schluß sei noch die aus Gl. (20) sich ergebende Abkühlung bei der Drosselung berechnet; es wird mit Gl. (6):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{A\,T^2}{c_p}\left(\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_P =$$

$$= \frac{c^0_p}{c_p}\left[\frac{C_1 + C_2 P}{R}\left(\frac{273}{T}\right)^n - \frac{A v'}{c^0_p}\right].$$

Der Einfluß des Druckes ist hieraus nicht deutlich zu erkennen, da mit wachsendem P sowohl der Zähler wie auch der Nenner wegen Gl. (22) zunimmt. Für nicht zu hohe Drucke kann man sich aber sofort ein Bild über den Einfluß des Druckes machen, wenn man in obenstehender Gleichung v' vernachlässigt und mit Gl. (22) setzt

$$\frac{c^0_p}{c_p} = \frac{1}{1 + \frac{\triangle c_p}{c^0_p}} \sim 1 - \frac{\triangle c_p}{c^0_p} =$$

$$= 1 - \frac{n}{R}\left(\frac{273}{T}\right)^n \frac{P}{T}\left(C_1 + \frac{C_2}{2}P\right).$$

Kombiniert man die beiden letzten Gleichungen und vernachlässigt dabei das sehr kleine Glied mit dem Koeffizienten C_2^2 so erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = \frac{C_1}{R}\cdot\left(\frac{273}{T}\right)^n -$$

$$- \frac{P}{R}\left(\frac{273}{T}\right)^n\left[\frac{n C_1^2}{RT}\left(\frac{273}{T}\right)^n + \frac{3 C_1 C_2 n}{2RT}\left(\frac{273}{T}\right)^n P - C_2\right]$$

Aus dieser Gleichung läßt sich der Einfluß des Druckes deutlich erkennen. So lange der in der eckigen Klammer auf der rechten Seite stehende Term positiv ist, nimmt der Kühleffekt $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ mit wachsendem Druck ab, wird der Term negativ, so steigt mit dem Druck auch der Kühleffekt.

Zu jedem Druck gehört also eine bestimmte Temperatur, bei welcher der Druckeinfluß auf den Kühleffekt sein Vorzeichen wechselt. Die zugehörigen Wertepaare, die wir mit P' und T' bezeichnen wollen, ergeben sich aus der Beziehung

$$P' = \frac{C_2 R T'\left(\frac{T'}{273}\right)^n - n C_1^2}{\frac{3}{2} C_1 C_2 n}. \qquad (23)$$

In folgender Tabelle sind die Wertepaare eingetragen, die man für Wasserdampf mit den angegebenen Konstanten erhält. Ist bei einer bestimmten Temperatur P' größer als es Gl. (23) ergibt, so nimmt mit zunehmendem Druck der Kühleffekt $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$ ab. Aus der Tabelle erkennt man, daß das für $t < 296^0$, also fast für das ganze technisch wichtige Temperaturgebiet, stets der Fall ist.

t' °C	T' °C	$P' \cdot 10^{-4}$ kg/qcm
296	569	0
300	573	0,35
310	583	1,0
320	593	1,7
340	613	3,4
360	633	5,2
380	653	7,4
400	673	9,8
450	723	16,8

1) Vgl. Knoblauch u. Jakob, a. a. O.

2) Jakob, Die spez. Wärme und das spez. Volumen des Wasserdampfs usw. Zeitschr. d. Ver. D. Ing. S. 1980, 1912.

Die vorstehenden Betrachtungen haben den mathematischen Zusammenhang zwischen dem verallgemeinerten Joule-Thomson-Effekt der spezifischen Wärme und der Zustandsgleichung gezeigt.

Man erkennt, daß hierbei die Zustandsgleichung in allen ihren Formen Gl. (3), (3a), (5), (7), (15), (15a), (15b), (18), (18a), (18b) und (20) das spezifische Volumen stets nur in erster Potenz enthält, wodurch sie für zahlenmäßige Berechnungen besonders geeignet erscheint. Da man den Druck und die Temperatur experimentell viel leichter bestimmen kann als das spezifische Volumen (ganz besonders gilt das, mit Rücksicht auf die Erscheinung der Oberflächenkondensation, für das Volumen von trocken gesättigtem Dampf), so muß die Zustandsgleichung möglichst so gebaut sein, daß sich aus ihr das Volumen leicht berechnen läßt. Auch alle thermischen Größen, in denen partielle Differentialquotienten des Volumens vorkommen, lassen sich aus den erwähnten Gleichungen ohne Schwierigkeit bestimmen.

An allgemeiner Bedeutung stehen diese Gleichungen naturgemäß hinter denjenigen von van der Waals, Clausius u. a. zurück, da sie keiner kinetischen Deutung fähig sind und mehr auf empirischer Grundlage beruhen; dagegen sind sie für exakte Berechnungen in engeren Bereichen sowohl hinsichtlich der zahlenmäßigen Übereinstimmung, wie auch wegen der einfacheren Handhabung vorzuziehen. Die technische Thermodynamik macht von einigen dieser Gleichungen bereits in ausgedehntem Maße Gebrauch.

Die Durchführung möglichst genauer Drosselversuche mit den wichtigsten Gasen und Dämpfen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen kann wesentlich zur weiteren Klärung der thermischen Eigenschaften dieser Körper beitragen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.

(Eingegangen 24. September 1914.)

Der Drehimpuls des Lichtes.

Von Max Abraham.

J. H. Poynting[1]) hat die Hypothese aufgestellt, daß dem zirkularpolarisierten Lichte ein Drehimpuls um eine der Strahlrichtung parallele Achse zukomme. Versteht man unter $\mathfrak{y}$ den auf die Volumeinheit des Strahlungsfeldes bezogenen Drehimpuls, so ist $c\,|\mathfrak{y}|$ der Betrag des mit der Lichtwelle durch die Flächeneinheit senkrecht hindurchtretenden Drehimpulses; er gibt die Drehkraft an, welche das zirkularpolarisierte Licht auf die Flächeneinheit einer schwarzen Fläche ausübt, auf die es senkrecht auftrifft. Nach Poynting soll nun sein

$$c\,|\mathfrak{y}| = w\,\frac{\lambda}{2\pi}, \qquad (1)$$

wenn w die Energiedichte, λ die Wellenlänge des zirkularpolarisierten Lichtes bedeuten. Wie Poynting bemerkt, entziehen sich diese Drehkräfte durch ihre Kleinheit der Beobachtung.

Dennoch verdient die Poyntingsche Hypothese wohl eine Erörterung. Freilich dürfte sie kaum mit den Grundbegriffen der herrschenden Optik vereinbar sein; denn während man sonst dem Lichtstrahle, als Vektor des Energiestromes und des Impulses, lediglich polare Eigenschaften zuschreibt, würde ihm nach Poynting außerdem der axiale Vektor des Drehimpulses zuzuordnen sein. Axiale Eigenschaften des Strahlvektors sind indessen bisher in der Optik nirgends hervorgetreten.

H. Busch[1]) hat kürzlich die Poyntingsche Annahme energetisch zu begründen versucht. Man denke sich ein System (etwa ein Elektron, das Kreisschwingungen ausführt), welches, mit der Winkelgeschwindigkeit u gleichförmig rotierend, zirkular polarisiertes Licht aussendet. In der Zeiteinheit strahle es den Drehimpuls $\mathfrak{Y}$, die Energie W aus. Da $-\mathfrak{Y}$ das Drehmoment der Reaktionskräfte der Strahlung, $-W$ die Arbeitsleistung dieses Drehmomentes angibt, so folgt aus der Energiegleichung

$$(\mathfrak{Y}\,u) = W, \qquad (2)$$

oder, da der Betrag von u ist

$$u = \frac{2\pi c}{\lambda},$$

$$\mathfrak{Y}_u = \frac{W}{u} = \frac{W\lambda}{2\pi c}. \qquad (2a)$$

Es ist also die auf die Drehachse des strahlenden Systemes bezügliche Komponente des ausgestrahlten Drehimpulses proportional dem Produkte von ausgestrahlter Energie und Wellenlänge.

Überträgt man nun diese für die Gesamtwerte des Drehimpulses und der Energie gültige Beziehung hypothetisch auf die Beiträge der einzelnen Volumelemente des Strahlungsfeldes, so erhält man

$$\mathfrak{y}_u = w\,\frac{\lambda}{2\pi c}. \qquad (2b)$$

Für Strahlung parallel der Drehachse (d. h. senkrecht zur Ebene der Kreisschwingung des

1) J. H. Poynting, Proc. Roy. Soc. (A.) **82**, 565, 1909.

1) H. Busch, diese Zeitschrift **15**, 455, 1914.

Elektrons) ergibt sich so die Poyntingsche Formel (1); das in dieser Richtung emittierte Licht ist zirkular polarisiert.

In anderen Richtungen sendet das im Kreise umlaufende Elektron elliptisch polarisiertes Licht aus. Die Formel (2b) würde eine mit der Energiegleichung verträgliche Verteilung des Drehimpulses im Strahlungsfelde darstellen. Nimmt man an, was wohl im Sinne der Poyntingschen Auffassung ist, daß auch im elliptisch polarisierten Lichte die Achse des Drehimpulses in die Strahlrichtung falle, so gilt

$$\mathfrak{y}_\alpha = |\mathfrak{y}| \cos \vartheta,$$

wo ϑ der Winkel zwischen der Achse der emittierenden Kreisschwingung und der Richtung des emittierten Strahles ist. Es folgt dann aus (2b)

$$c\,|\mathfrak{y}| = \mathfrak{W}\frac{\lambda}{2\pi}\cdot\frac{1}{\cos\vartheta}. \qquad (2c)$$

Mit wachsendem ϑ entfernt sich die Schwingungsellipse des entsandten Lichtes mehr und mehr von der Kreisform, um für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ in eine Gerade überzugehen. Dabei würde nach (2c) die Dichte des Drehimpulses wachsen, und für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, wo das Licht linear polarisiert ist, unendlich werden. Diese Folgerung erscheint als unzulässig; sie zeigt, daß die in (2b) enthaltene Annahme über die Verteilung des Drehimpulses über das Strahlungsfeld auf Schwierigkeiten führt, und nicht zur Begründung der Poyntingschen Vorstellungen dienen kann. Gewiß sind noch viele andere, mit der Energiegleichung (2a) verträgliche Annahmen über die Verteilung des Drehimpulses denkbar. Doch steht der Nachweis aus, daß unter diesen Annahmen sich eine befindet, welche es erlaubt, den Poyntingschen Ansatz (1) in plausibler Weise auf elliptisch polarisiertes Licht zu übertragen.

H. Busch deutet übrigens den gleichzeitig polaren und axialen Charakter des Strahlvektors im Sinne der Emissionstheorie[1]) des Lichtes, indem er sich Lichtteilchen denkt, die, längs der Strahlrichtung fliegend, gleichzeitig um diese rotieren.

Im folgenden soll das Problem auf Grund der elektromagnetischen Strahlungstheorie behandelt werden. Diese Theorie setzt die Impulsdichte ($\mathfrak{g}$) dem Strahlvektor ($\mathfrak{S}$) proportional:

$$\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2} = \frac{1}{4\pi c}\left[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}\right]. \qquad (3)$$

Bekanntlich war es gerade Poynting, der die Bedeutung des dann nach ihm benannten Vektors $\mathfrak{S}$ für die Energieströmung im elektromagnetischen Felde aufdeckte. Doch entging es seltsamerweise diesem Forscher, daß nach der Elektronentheorie der nämliche Vektor für den Impuls und das Impulsmoment der Lichtwellen maßgebend ist. Er hätte sonst seine wertvollen Untersuchungen über die Mechanik des Lichtdruckes zwanglos an die elektromagnetische Strahlungstheorie anschliessen können. Daß auch aus dieser Theorie sich Drehkräfte des Lichtes auf doppeltbrechende Kristalle ergeben, ist von mir[1]) und, auf anderem Wege, von P. S. Epstein[2]) vor kurzem dargetan worden.

In der elektromagnetischen Theorie der Strahlung ist das Impulsmoment vollständig bestimmt, wenn die Verteilung des Impulses gegeben ist[3]). Ist $\mathfrak{g}$ die Impulsdichte im Punkte P, und $\mathfrak{r}$ der Fahrstrahl OP, so ist in P die Dichte des auf O bezogenen Impulsmomentes

$$\mathfrak{y} = [\mathfrak{r}\mathfrak{g}]. \qquad (4)$$

Ein besonderes, dem Drehimpulse der oben erwähnten rotierenden Lichtteilchen vergleichbares Impulsmoment tritt in der elektromagnetischen Lichttheorie nicht auf. Der gesamte Drehimpuls des Feldes ist demnach

$$\mathfrak{Y} = \int dv\,[\mathfrak{r}\mathfrak{g}]. \qquad (4a)$$

Er hängt im allgemeinen von der Wahl des Bezugspunktes O ab. Nur dann, wenn der gesamte Impuls des Feldes

$$\mathfrak{G} = \int dv\,\mathfrak{g}$$

gleich null ist, wird das resultierende Impulsmoment $\mathfrak{Y}$ von der Wahl des Bezugspunktes O unabhängig. Ein Beispiel hierfür liefert das Strahlungsfeld einer ruhenden Lichtquelle; sein Impuls ist gleich null, während eine bewegte Lichtquelle einen von Null verschiedenen Impuls ausstrahlt. Es empfiehlt sich, den Ort der ruhenden Lichtquelle selbst als Bezugspunkt zu

1) H. Busch, l. c. S. 457. Am Schlusse dieser Note spielt der Autor auf die Beziehung zwischen Lichtgeschwindigkeit und Schwerepotential an, welche in den von Einstein und mir entwickelten Gravitationstheorien gilt, und deutet sie im Sinne der Emissionstheorie des Lichtes. Doch stimmt die Emissionstheorie, wie ich in meiner ersten Note bereits bemerkt habe (diese Zeitschrift 13, 2, 1912), zwar in ihrer Aussage über die Krümmung der Lichtstrahlen mit jenen Theorien überein, aber nicht hinsichtlich des Sinnes der Geschwindigkeitsänderung. Jene ergeben eine Abnahme der Lichtgeschwindigkeit bei abnehmendem Schwerepotential, d. h. bei Fortpflanzung im Sinne der Schwerkraft; nach der Emissionstheorie dagegen würde die Geschwindigkeit der Lichtteilchen bei abnehmendem Schwerepotential zunehmen.

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. (4) **44**, 537, 1914.
2) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. (4) **44**, 593, 1914.
3) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 5.

wählen, und von ihm aus den Fahrstrahl $\mathfrak{r}$ zu ziehen. Die Gl. (3) und (4) ergeben, auf Grund bekannter Rechnungsregeln:

$$\mathfrak{y} = \frac{1}{4\pi c}\left[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]\right] = \frac{1}{4\pi c}\{\mathfrak{E}\,(\mathfrak{r}\mathfrak{H}) - \mathfrak{H}\,(\mathfrak{r}\mathfrak{E})\}. \quad (4b)$$

Nun verschwindet aber, wie wir unten (in Gl. 6b) zeigen werden, die radiale Komponente des magnetischen Vektors $\mathfrak{H}$, so daß man erhält

$$\mathfrak{y} = -\frac{1}{4\pi c}\mathfrak{H}\,(\mathfrak{r}\mathfrak{E}). \quad (4c)$$

Zum Impulsmoment des Lichtes liefern also die Volumelemente des Strahlungsfeldes Beiträge, welche dem magnetischen Vektor $\mathfrak{H}$ parallel sind. Dieses Ergebnis ist insofern plausibel, als $\mathfrak{H}$, ebenso wie $\mathfrak{y}$, ein axialer Vektor ist.

Der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ hat (s. Gl. 6c unten) eine radiale Komponente, die freilich mit wachsendem r wie r^{-2} abnimmt, während die zum Fahrstrahl senkrechten Komponenten von $\mathfrak{E}$ wie r^{-1} abnehmen. Mit wachsender Entfernung von der Lichtquelle werden somit die Lichtwellen transversal, der Impuls wird parallel dem Fahrstrahl; es könnte darum nach (4) scheinen, als ob der Drehimpuls der Wellenzone gleich null sei. Doch sieht man, daß dem nicht so ist, wenn man die Ordnung der fraglichen Größen bestimmt; wenn auch die longitudinale Komponente von $\mathfrak{E}$ von der Ordnung r^{-2} ist, so ist doch das skalare Produkt von $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{E}$ von der Ordnung r^{-1}, ebenso wie $\mathfrak{H}$. Aus (4c) folgt demnach, daß die Dichte des Impulsmomentes, ebenso wie die Dichten des Impulses und der Energie, von der Ordnung r^{-2} ist. Einer Kugelwelle von endlicher Energie kommt somit ein endliches Impulsmoment in bezug auf das Zentrum zu. Man berechnet es, indem man den Ausdruck (4c) über die Kugelwelle integriert. Wie wir zeigen werden, strahlt ein umlaufendes Elektron einen endlichen Drehimpuls aus, welcher der Energiegleichung (2) Genüge leistet. Die der elektromagnetischen Theorie entsprechende Verteilung des Drehimpulses über die Kugel ist indessen, wie wir sehen werden, von der in (2b) angegebenen durchaus verschieden.

Das als Punktladung anzusehende negative Elektron $(-e)$ möge um die ruhende positive Ladung $(+e)$ periodische Schwingungen von beliebiger Form ausführen. Es sei $\mathfrak{s}$ der von der positiven Ladung zur negativen weisende Fahrstrahl; dann ist

$$\mathfrak{p} = -e\,\mathfrak{s} \quad (5)$$

das jeweilige elektrische Moment des von den beiden Ladungen gebildeten Dipols, und man hat

$$\mathfrak{p}' = \frac{d\mathfrak{p}}{dt} = -e\mathfrak{v}, \quad (5a)$$

$$\mathfrak{p}'' = \frac{d^2\mathfrak{p}}{dt^2} = -e\dot{\mathfrak{v}}. \quad (5b)$$

Ein solcher elementarer Dipol stellt das einfachste Modell einer Lichtquelle dar. Sein Feld ergibt sich aus der Hertzschen Lösung[1]):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \nabla\,\mathrm{div}\left\{\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\right\} - \frac{1}{c^2}\frac{\mathfrak{p}''\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r},\\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{c}\,\mathrm{curl}\left\{\frac{\mathfrak{p}'\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\right\}.\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Nach Ausführung der angedeuteten Differentiationen werden für die Feldstärken die Formeln erhalten:

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c^2 r}\left\{\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{p}'')}{r^2} - \mathfrak{p}''\right\} + \frac{1}{cr^2}\left\{\frac{3\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{p}')}{r^2} - \mathfrak{p}'\right\} + \frac{1}{r^3}\left\{\frac{3\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{p})}{r^2} - \mathfrak{p}\right\}, \quad (6a)$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c^2 r}\left[\mathfrak{p}'', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right] + \frac{1}{cr^2}\left[\mathfrak{p}', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]. \quad (6b)$$

Selbstverständlich sind für das Feld, welches zur Zeit $\mathfrak{E}$ auf der Kugelwelle vom Radius r herrscht, die Werte des Dipolmomentes $\mathfrak{p}$ und seiner Ableitungen zur Zeit $t - \frac{r}{c}$ maßgebend.

Aus (6b) geht hervor, daß in der Tat, wie bei der Ableitung von (4c) vorweggenommen wurde, der magnetische Vektor $\mathfrak{H}$ überall senkrecht zum Fahrstrahl weist. Hingegen hat nach (6a) $\mathfrak{E}$ eine radiale Komponente, und es wird

$$(\mathfrak{r}\mathfrak{E}) = \frac{2}{cr}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}'\right) + \frac{2}{r^2}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}\right). \quad (6c)$$

Durch Einsetzen von (6b, c) in (4c) erhält man die Dichte des Impulsmomentes in ihrer Abhängigkeit vom Orte im Strahlungsfelde.

Wir wollen uns indessen auf die Betrachtung der Wellenzone beschränken, und demgemäß in den Ausdrücken (6b, c) nur die ersten, zu r^{-1} proportionalen Terme beibehalten, die zweiten, zu r^{-2} proportionalen dagegen streichen. Dann wird die Dichte des Impulsmomentes, nach (4c):

$$\mathfrak{y} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\mathfrak{r}\mathfrak{p}')[\mathfrak{r}\mathfrak{p}''], \quad (7)$$

oder, gemäß (5a, b)

$$\mathfrak{y} = \frac{e^2}{2\pi c^4 r^4}(\mathfrak{r}\mathfrak{v})[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{v}}], \quad (7a)$$

1) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Bd. I, 4. Aufl., S. 342, Gl. 241a, b.

wo $\mathfrak{v}$ bzw. $\dot{\mathfrak{v}}$ die Geschwindigkeit bzw. Beschleunigung des Elektrons zur Zeit $t - \frac{r}{c}$ bedeuten. Das schwingende Elektron strahlt demnach weder parallel seiner Beschleunigung, noch senkrecht zu seiner Geschwindigkeit einen Drehimpuls aus. Schwingt es z. B. in einer Ebene, so sendet es senkrecht zu dieser Ebene keinen Drehimpuls aus. Eine Kreisschwingung emittiert den größten Drehimpuls parallel der Bewegungsrichtung; denn die beiden zu $\mathfrak{v}$ parallelen Fahrstrahlen sind gleichzeitig senkrecht zu $\dot{\mathfrak{v}}$, so daß für sie sowohl das skalare Produkt in (7a), als auch der Betrag des vektoriellen Produktes ihren Maximalwert annehmen.

Wir wollen jetzt den gesamten, vom Elektron im Zeitelemente dt' entsandten Drehimpuls berechnen. Er ist zur Zeit t in einer Kugelschicht vom Radius $r = c\ (t - t')$ und von der Dicke $dr = c\,dt'$ enthalten. Wenn $(t - t')$ und somit r hinreichend groß sind, so gibt (7a) den Drehimpuls der Volumeinheit an. Es wird demnach der Drehimpuls der Kugelschicht

$$d\mathfrak{Y} = c\,dt' r^2 \int dw\, \mathfrak{y} = dt' \frac{e^2}{2\pi c^3 r^2} \int dw\, (\mathfrak{r}\mathfrak{v})\,[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{v}}], \tag{8}$$

wenn dw den körperlichen Winkel bedeutet, unter welchem das betreffende Element der Kugelwelle vom Zentrum aus gesehen wird. Es ist bekanntlich

$$\left|\begin{array}{l} \int dw\, x^2 = \int dw\, y^2 = \int dw\, z^2 = \frac{4\pi}{3} r^2, \\ \int dw\, xy = \int dw\, yz = \int dw\, zx = 0. \end{array}\right. \tag{8a}$$

Ferner kann man, da der Vektor $\dot{\mathfrak{v}}$ vom Aufpunkt unabhängig ist, setzen

$$\int dw\, (\mathfrak{r}\mathfrak{v})\,[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{v}}] = [\int dw\, \mathfrak{r}\,(\mathfrak{r}\mathfrak{v}),\ \dot{\mathfrak{v}}]. \tag{8b}$$

Dabei ergibt sich mit Rücksicht auf (8a):

$$\int dw\, \mathfrak{r}\,(\mathfrak{r}\mathfrak{v}) = \int dw\,(x\mathfrak{i} + y\mathfrak{j} + z\mathfrak{k})\,(x\mathfrak{v}_x + y\mathfrak{v}_y + z\mathfrak{v}_z) = \frac{4\pi r^2}{3}(\mathfrak{v}_x\mathfrak{i} + \mathfrak{v}_y\mathfrak{j} + \mathfrak{v}_z\mathfrak{k}) = \frac{4\pi r^2}{3}\mathfrak{v}, \tag{8c}$$

und es folgt, gemäß (8, 8b, c)

$$\frac{d\mathfrak{Y}}{dt'} = \frac{2e^2}{3c^3}\left[\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}}\right]. \tag{9}$$

Dies ist der in der Sekunde vom schwingenden Elektron entsandte elektromagnetische Drehimpuls.

Wir können den erhaltenen Ausdruck geometrisch deuten, indem wir den Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ als Fahrstrahl auftragen, d. h. den Hodographen der Bewegung des Elektrons konstruieren. Die Fläche, welche der Fahrstrahl des Hodographen in der Zeiteinheit beschreibt, ist

$$\frac{d\mathfrak{a}}{dt'} = \frac{1}{2}\left[\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}}\right]. \tag{9a}$$

Es ist also, wie der Vergleich von (9) und (9a) lehrt, die Drehimpulsstrahlung des Elektrons der Flächengeschwindigkeit des Hodographen seiner Bewegung proportional:

$$\frac{d\mathfrak{Y}}{dt'} = \frac{4}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d\mathfrak{a}}{dt'}. \tag{9b}$$

Nach der Zeit integrierend, erhält man

$$\mathfrak{Y} = \frac{4}{3}\frac{e^2}{c^3}\mathfrak{a}, \tag{10}$$

wenn $\mathfrak{Y}$ der während des Zeitintervalles τ emittierte Drehimpuls ist, und $\mathfrak{a}$ die in der gleichen Zeit vom Radiusvektor des Hodographen bestrichene Fläche:

$$\mathfrak{a} = \int_0^\tau dt' \cdot \frac{1}{2}\left[\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}}\right]. \tag{10a}$$

Eine geradlinige Elektronenschwingung entsendet demnach keinen Drehimpuls. Ein elliptisch oder zirkular schwingendes Elektron entsendet während eines Umlaufs einen Drehimpuls, der dem Betrage nach dem Inhalte des vom Hodographen berandeten ebenen Flächenstückes gleich ist, und durch einen jenem Flächenstücke zuzuordnenden axialen Vektor gekennzeichnet ist. Beschreibt z. B. das Elektron einen Kreis vom Radius s, so ist der Hodograph der Bewegung ein Kreis vom Radius su. Folglich ist

$$|\mathfrak{a}| = \pi s^2 u^2$$

der Flächeninhalt des Hodographen, und somit, nach (10)

$$|\mathfrak{Y}| = \mathfrak{Y}_u = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2}{c^3} s^2 u^2 \tag{11}$$

der Betrag des während eines Umlaufs entsandten Drehimpulses. Andererseits ist die während der Umlaufszeit τ entsandte Energie[1])

$$W = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}|\dot{\mathfrak{v}}|^2\tau, \text{ oder, da}$$

$$|\dot{\mathfrak{v}}| = u^2 s, \quad \tau = \frac{2\pi}{u},$$

$$W = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2}{c^3} s^2 u^3. \tag{11a}$$

Die Werte (11) und (11a) der Drehimpuls- und Energie-Strahlung erfüllen die Energiegleichung (2a):

$$\mathfrak{Y}_u = \frac{W}{u} = \frac{W\tau}{2\pi} = \frac{W\lambda}{2\pi c}. \tag{11b}$$

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 9, Gl. (55).

Die von der elektromagnetischen Strahlungstheorie postulierte Verteilung (7a) des Impulsmomentes über die Kugelwelle genügt also dem Energieprinzip; sie entspricht aber keineswegs der in Gl. (2b) enthaltenen Annahme.

Der während eines vollständigen Umlaufs entsandte Drehimpuls

$$\mathfrak{Y} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\int_0^\tau dt' \left[\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}}\right] \qquad (12)$$

hängt übrigens mit der am Elektron angreifenden Reaktionskraft der Strahlung[1])

$$\mathfrak{R}^r = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\ddot{\mathfrak{v}} \qquad (12a)$$

durch die Beziehung zusammen

$$\mathfrak{Y} = -\int_0^\tau dt' \left[\mathfrak{s}\mathfrak{R}^r\right]. \qquad (12b)$$

In der Tat, wenn man (12) durch partielle Integration umformt, und bedenkt, daß $\mathfrak{s}$ und $\dot{\mathfrak{v}}$ nach der Zeit τ zu ihren Anfangswerten zurückkehren, so wird

$$\mathfrak{Y} = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\int_0^\tau dt' \left[\mathfrak{s}\ddot{\mathfrak{v}}\right].$$

Die Relation (12b) besagt: Der während eines ganzen Umlaufs entsandte Drehimpuls ist entgegengesetzt gleich dem Zeitintegrale des Momentes der Reaktionskraft der Strahlung in bezug auf einen festen Bezugspunkt.

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 9, Gl. (58).

Mailand, den 9. Oktober 1914.

(Eingegangen 16. Oktober 1914.)

Magnetische Zerlegung der Spektrallinien und Temperatur.

(Auszug aus der Amsterdamer Dissertation des Verfassers.)

Von H. R. Woltjer.

(Mit Tafel XV.)

1. Die Frage, ob ein Einfluß der Temperatur auf den Zeemaneffekt bestehe, ist noch nicht ganz gelöst. J. Becquerel[1]) behauptet ganz bestimmt, daß bei den selektiv absorbierenden Kristallen die magnetische Spaltung vollkommen unabhängig von der Temperatur sei. Nach den Untersuchungen von H. du Bois[1]) aber scheint bei dem Rubin die Größe des Zeemaneffektes abzunehmen durch Erhitzung. Bei den Dämpfen und Gasen läßt die Voigtsche Auffassung[2]) der schönen Theorie von Ritz über den Ursprung der Spektrallinien die Möglichkeit eines derartigen Einflusses zu, wenngleich er auch keine notwendige Folgerung der Theorie zu sein braucht, wie aus den Arbeiten von Cotton[3]) und Körner[4]) hervorgeht. Versuche im Göttinger Institut, angestellt durch Körner[5]) an den D_1-Linien des Funkens und des Linnemannbrenners und während meiner Versuche publiziert, gaben gleich große Aufspaltungen. Die Methode von Wood und Zeeman[6]), feine Absorptionslinien für Untersuchung in starken Magnetfeldern zu erhalten, gestattet aber die Anwendung größerer Temperaturunterschiede. Folgende Untersuchung beabsichtigt einen Beitrag zu liefern zur Lösung der genannten Frage unter Zuhilfenahme der Methode von Wood und Zeeman, während die Untersuchung sich auch erstreckt auf die D_2-Linie, wo bemerkenswerte Intensitätserscheinungen auftreten.

2. Glasröhrchen von einigen Millimetern ä. D. wurden gefüllt mit einem kleinen Stückchen metallischen Natriums, an der Gaedepumpe abgesogen und zugeschmolzen. Sollten sie in sehr starkem Felde, bei kleiner Poldistanz, gebraucht werden, so wurden sie vor dem Anschmelzen an der Gaedepumpe in der Mitte etwas verjüngt. Sie wurden elektrisch erhitzt, indem auf einer dünnen Asbestunterlage eine Platinspirale gewunden wurde und diese mit Asbest zugedeckt. An der Stelle zwischen den Polen lief der Platindraht parallel der Achse des Röhrchens und wurde der Asbest weggenommen. An den Enden des parallelen Stückes und des Röhrchens wurde die Spirale mit Kupferdrähtchen gut befestigt, um sie nicht durch die Kräfte, welche das Magnetfeld auf den Erwärmungsstrom ausübt, von ihrer Stelle ziehen zu lassen. Sollte auch die Temperatur des erhitzten Natriums bestimmt werden, so gab ich den Röhrchen die Form, welche Fig. 1 zeigt. In die schmale, von unten offene Röhre wurden die durch sehr enge gläserne Röhrchen isolierten Schenkel eines Thermoelementes (*Pt-PtRh*) gebracht, das durch die P. T. Reichsanstalt geeicht war; die Lötstelle ist bei B; bei A war das Natrium. Die EMK. wurde gemessen mit einem Millivoltmeter von Siemens

1) u. a. C. R. **145**, 413, 1907.

1) Arch. Néerl. (3) 1, 209, 1912.
2) Ann. d. Phys. **36**, 873, 1911.
3) Le Radium, **8**, 363, 1911; **8**, 449, 1911.
4) Ber. d. D. Phys. Ges. **15**, 69, 1913 und Diss. Berlin 1913.
5) Inaug.-Diss. Göttingen 1913.
6) Diese Zeitschrift **14**, 405, 1913.

& Halske. Bei 300° war die EMK. 2,19 Millivolt, bei 400° 3,13. Die niedrigste Temperatur, wobei noch Absorption wahrgenommen wurde, war 250° C. Die Linien waren dann aber zu schmal, um photographiert werden zu können. Meistens wurde bei 300° oder höher beobachtet. Später wurde nicht immer aufs neue die Temperatur gemessen, da eine genaue Bestimmung für meine Zwecke unnötig war.

Erhitzt wurde das Röhrchen zuerst mit Wechselstrom, später immer mit Gleichstrom. Wenn es nur gut festgebunden ist, wird es nicht aus dem Magnetfelde gezogen, namentlich wenn man dem Erwärmungsstrom nicht zu schnell die nötige Intensität gibt, während Wechselstrom

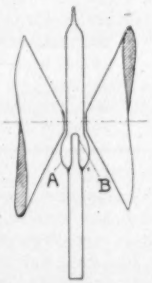


Fig. 1.

den Nachteil hat, die Erwärmungsspirale im Magnetfelde in Schwingungen zu versetzen, die stärker werden, nachdem sie den Asbest mehr loswühlen und die endlich das Röhrchen aus der richtigen Stellung bringen.

3. Nach dieser Methode kann man die *D*-Linien samt ihren magnetischen Komponenten sehr fein und scharf in Absorption erhalten[1]). Eine Bogenlampe war Lichtquelle. Die Röhrchen kann man in der Mitte auf 2 bis 3 mm verjüngen, so daß sie auch in starkem Felde gebraucht werden können. Bei diesen sehr engen Röhrchen stößt man freilich oft auf die Schwierigkeit, daß beim Erhitzen das Natrium in dem engen Teile nicht nur gegenüber den Stirnflächen der Pole kondensiert, sondern auch auf dem Lichtweg. Durch geeignete Wahl der Menge Natriums und durch allmähliches Erhitzen kann man diesem Übel meistens zuvorkommen. Die Expositionszeiten der mit diesen Röhrchen angestellten Versuche variierten mit der Dicke von 20 Minuten bis zu einer Stunde.

4. Der Zeemaneffekt der Absorptions-*D*-Linien dieser Röhrchen wurde verglichen mit dem der Gas-Sauerstoff-, später der Azetylen-Sauerstoff-Flamme. Die Flamme wurde gefärbt mit einer Kochsalzlösung mittels eines Zerstäubers nach der Methode, zuerst durch Gouy angewandt und später verbessert durch Brotherus und Iwanow[1]), nur für diesen Fall zweckmäßig etwas vereinfacht, wie in der Dissertation näher angegeben. Der Zerstäuber wurde angeblasen durch einen Luftstrom, herkömmlich von einer Wasserstrahldruckpumpe. Der mit Salzlösung beladene Luftstrom wurde ringsum dem Brenner zugeführt durch die Ansatzröhre eines Apparates, der, wie Fig. 2 zeigt, aus zwei

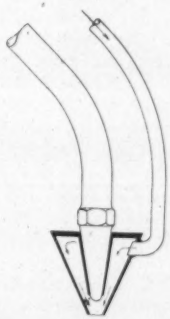


Fig. 2.

von unten geschlossenen kupfernen Kegelmänteln besteht und auf den Brenner gesetzt werden kann.

Es war mir gestattet das große, für Prof. Zeeman von Rowland geteilte Gitter zu gebrauchen (55000 Linien, Krümmungsradius 6,25 m, geritzte Oberfläche 14 cm), stigmatisch aufgestellt nach der Rungeschen Methode mit Hohlspiegel ($R = 5{,}6$ m) als Kollimator. In der zweiten Ordnung wurde in der Normale beobachtet. Die Abstände der Spektrallinien sind dann bekanntlich den Wellenlängenunterschieden proportional. Außerdem ist die Abbildung stigmatisch und sehr lichtstark. Die Dispersion ist dann freilich nicht sehr groß: 1 mm in der Brennebene entsprach 2,26 A.-E. Die Dispersion auf Kosten der Helligkeit mittels einer negativen Linse zu vergrößern, wurde versucht, aber zeigte sich der bedingten größeren Expositionszeiten wegen nicht erwünscht.

Der Spalt des Kollimators wurde meistens 0,03 mm, bisweilen 0,025 mm genommen. Die Spaltweite beeinflußt sehr die Reinheit des Spektrums, wie namentlich aus Schusters Ar-

1) Woltjer und Zeeman, diese Zeitschrift **14**, 914. 1913.

1) Diese Zeitschrift **13**, 1112, 1912.

beiten[1]) hervorgeht. Ist P die Reinheit des Spektrums, R das Auflösungsvermögen, p der Reinheitsfaktor, b die wirkliche, b_n die normale Breite des Spaltes, f die Brennweite und D die Öffnung des Kollimatorspiegels, dann gelten die Beziehungen: $P = pR$, $b_n = \frac{\lambda f}{4D}$, und Schuster gibt in einer Tabelle die Werte von p als Funktion von $\frac{b}{b_n}$. Für die D-Linien ist bei obigem Spektroskop $b_n = 0{,}00315$ mm, $\frac{b}{b_n} = 9{,}5$ und aus den von Schuster berechneten Werten folgt durch graphische Interpolation $p = 0{,}38$. Da $R = 110000$ ist (2. Ordnung, 55000 Linien), ist $P = 42000$. Die Intensität des Spektrums ist dann nach Schuster 0,9 der maximalen. Eine Schätzung der Reinheit kann man auch machen auf Grund des Umstandes, daß, wenn paralleles Licht auf den Spalt fällt und das zentrale Maximum des Beugungsbildes gerade den Kollimator bedeckt, die Spaltweite $8 \times b_n$ ist.

Mittelst eines Kalkspates und eines Spaltes wurde nur das senkrecht zu dem Magnetfelde schwingende Licht auf dem Spektroskop zugelassen.

Auf derselben Panchromatic-B-Platte von Wratten & Wainwright wurden zuerst die D-Linien in der Sauerstoffazetylen-Flamme, dann die des Röhrchens und dann wieder zum Kontrollezweck die der Flamme photographiert. Die Abstände der Spektrallinien wurden mit einem Zeißkomparator in 10^{-3} mm ausgemessen.

Der Elektromagnet war ein großer du Bois-magnet neuesten Modells mit Wasserkühlung. Die Stirnflächen der Polschuhe waren rechteckig, 15×5 mm, die Längsseiten waren dem Lichtwege parallel. Die Poldistanz wechselte von 3 bis 4 mm. In dieser Weise war das Feld in der Richtung des Lichtweges genügend homogen (s. u.), während die kurze vertikale Dimension es ermöglichte, den nicht direkt erhitzten Teil des Röhrchens sehr kurz zu machen.

5. Es wurde beabsichtigt, die drei Spektren in gleich starkem Magnetfelde zu photographieren. Zuerst hielt ich es für genügend, die Poldistanz und den magnetisierenden Strom ungeändert zu lassen. Daß dies nicht immer genügend sei, zeigte sich bei verschiedenen Versuchen. Die Feldstärke nahm oft während der Versuche ab, wie das folgende Beispiel zeigt. Numerieren wir die s-Komponenten von D_1 1 und 4, von D_2 1, 2, 5 und 6 (von Rot nach Violett), so fand ich für die Abstände in 10^{-3} mm:

	D_1	D_2		Mitte 1 und 4 von D_1 bis Mitte 2 und 5 von D_2
	1—4	1—6	2—5	
Flamme . .	621,9	772,0	465,6	2653,5
Röhre . . .	612,5	761,9	458,1	2654,5
Flamme . .	602,2	752,8	452,8	2654,0

Die letzte Spalte ist zur Kontrolle aufgenommen. War die Ursache, wodurch die Zerlegungen bei der Flamme in beiden Fällen nicht gleich groß sind, in dem Spektroskop zu suchen, z. B. die Kassette stände nicht immer genau an derselben Stelle, so könnten die in der letzten Spalte aufgenommenen Zahlen nicht gleich sein. Der Magnetstrom war 17,5 Amp. und wurde innerhalb 1, ausnahmsweise 2 v. H. konstant erhalten. Die Feldstärke war ca. 32000 Gauß. Die Abnahme war 3 v. H.

Ein spezieller Versuch, wobei ich je nach 25 Minuten die Zerlegung der D-Linien der Flamme photographierte und ausmaß, gab bei einem Magnetstrom von 22,5 Amp. während $1^3/_4$ Stunden eine Abnahme der Feldstärke von 4 Proz. Ein ähnlicher Versuch, aber jetzt mit einem Voltmeter zu den Polklemmen des Magneten, gab die Resultate, welche in Fig. 3 graphisch dargestellt sind. Die Abszissen stellen die Zeit dar in Minuten, die Ordinaten der oberen Kurve die relative Feldstärke (am Ende des Versuches in willkürlichem Maße 1000 genommen), die der unteren Kurve den Widerstand des Elektromagneten in Ohm. Durch die Joulesche Wärme nimmt zuerst der Widerstand zu. Es scheint aber ein Isolationsfehler Ursache zu sein, daß der Widerstand dann abnimmt. Nach ungefähr zwei Stunden wird er zugleich mit der Feldstärke — wie zu erwarten war — konstant. Bei den definitiven Aufnahmen wurde darum immer nicht nur die Stärke des Magnetstromes, sondern auch der Widerstand kontrolliert und erst nachdem der stationäre Zustand eingetreten war, mit Photographieren angefangen.

6. Ich lasse jetzt die Resultate zweier definitiven Aufnahmen folgen:

Auf der einen Platte stehen vier Aufnahmen, gewonnen bei einer Poldistanz von 3,6 mm, einem Magnetstrom von 20 Amp. und einer Feldstärke von 32900 Gauß.

a) Oxyazetylen-Flamme, b) Röhre, c) und d) Oxyazetylen-Flamme. Bei a) und d) war der Spalt des Spektroskopes (0,025 mm) etwas enger als bei b) und c) (0,03 mm). Auf jeder Aufnahme stehen auch Absorptionslinien an der ursprünglichen Stelle: die D-Linien, die immer

1) Astrophysical Journal **21**, 197, 1905. Siehe auch Zeeman, Magneto-optische Untersuchungen S. 7.

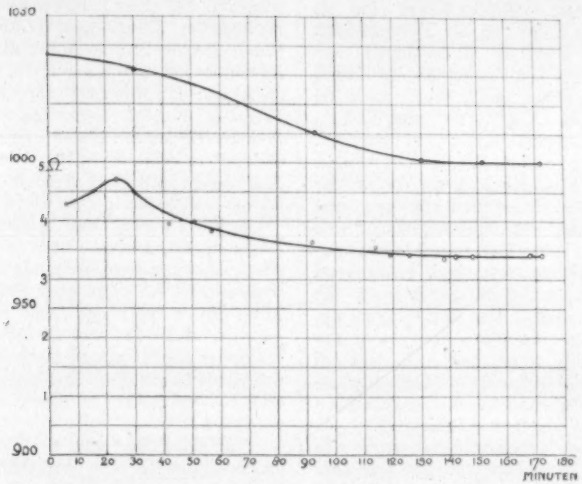


Fig. 3.

in der Bogenlampe anwesend sind. Die Abstände benachbarter Linien in 10^{-3} mm sind aufgenommen in folgender Tabelle:

	1—D_1	D_1—4	4—1	1—2	2—D_2	D_2—5	5—6
a)	322.0	313,1	1944.1	153,4	239.7	238,7	161,2
b)	315.7	319,4	1943.7	155,8	233.3	243,9	162,4
c)	323.9	312,7	1942,2	154,7	238,2	237,4	165,2
d)	322.8	310,9	1944.9	154,2	238.7	239,1	158,3

Aus diesen Daten lassen sich die Zerlegungen berechnen; und zur Kontrolle berechnete ich auch den Abstand der Mitte von 1 und 4 von D_1 zu der Mitte von 2 und 5 von D_2:

	D_1	D_2		„Mittel"
	1—4	1—6	2—5	D_1—D_2
a)	635,1	793,1	478,4	2654,3
b)	635,1	793,5	477,2	2653,7
c)	636,7	795,5	475,6	2653,1
d)	633.7	790.3	477,8	2654,9

Auf der anderen Platte stehen 3 Aufnahmen, alle mit derselben Spaltweite. a) und c) Oxyazetylen-Flamme, b) Röhre, Feldstärke 32840 Gauß. Die Ergebnisse der Messungen sind:

	1—D_1	D_1—4	4—1	1—2	2—D_2	D_2—5	5—6
a)	326,1	310,6	1946,3	154,5	237.9	236.4	159,6
b)	321,8	316,5	1943.2	156,0	234,1	240,4	160 5
c)	324.0	310,4	1948,0	149,7	239,6	238,7	160,7

	D_1	D_2		„Mittel"
	1—4	1—6	2—5	D_1—D_2
a)	636,7	788,4	474.3	2656,3
b)	638,3	791,0	474,5	2655,6
c)	634,4	788,8	478,4	2654,2

Vergleichen wir die Zerlegungen in der Flamme und in der Röhre miteinander, dann finden wir also bei der ersten Platte:

	D_1	D_2	
	1—4	1—6	2—5
Flamme Mittel a), c) und d)	635.2	793,0	477.3
Röhre b)	635.1	793,5	477,2

und bei der anderen, da die Feldstärke etwas kleiner war:

	D_1	D_2	
	1—4	1—6	2—5
Flamme Mittel a) u. c)	635,6	788,6	476,3
Röhre b)	638,3	791,0	474.5

Bei der ersten Platte ist die Übereinstimmung vorzüglich, bei der anderen sind die Differenzen höher, bis 0,4 Proz., sie liegen aber noch innerhalb möglicher Beobachtungsfehler. Wir können also folgern, daß die Zerlegungen gleich groß sind.

7. Aus den Tabellen geht hervor, daß ein Unterschied besteht in der Lage der magneti-

schen Komponenten. Bei der Röhre sind sie in bezug auf die Lage bei der Flamme nach den Seiten der kürzeren Wellenlängen verschoben (und wie in der Dissertation auf Grund der Tabellen ausgeführt wird), bei D_1 im Mittel $5{,}9 \times 10^{-3}$ mm, bei D_2 $4{,}6 \times 10^{-3}$ mm und da 1 mm 2,26 A.-E. entspricht, bei D_1 13×10^{-3} A.-E. und bei D_2 10×10^{-3} A.-E. Die Ursache ist die Druckdifferenz in der Flamme und in der evakuierten Röhre. Nach Humphreys und Mohler[1]) werden viele Spektrallinien durch Druckvermehrung nach Rot, durch Druckverminderung nach Violett verschoben. Maßgebend ist der Totaldruck, nicht der Partialdruck des leuchtenden Dampfes. Aus den Daten von Humphreys folgt für die Verschiebung pro Atmosphäre bei D_1 12×10^{-3} A.-E. und bei D_2 13×10^{-3} A.-E.. Richtung und Größe der tatsächlich wahrgenommenen Verschiebung stimmen also ganz mit der gegebenen Erklärung.

8. Fehler konnten entstehen, wenn das Magnetfeld nicht genügend homogen war oder wenn die Flamme und das Röhrchen sich nicht im homogenen Teile des Feldes befanden. Bei der Flamme ist der absorbierende Teil nicht scharf begrenzt. Findet die Absorption hauptsächlich in dem Mantel statt, dann kann auch, wenn der mittlere Teil der Flamme im homogenen Felde steht, ein zu kleiner Wert für die magnetische Zerlegung gefunden werden. Darum wurden nicht nur die Flamme und das Röhrchen immer sorgfältig in die Mitte des Feldes gestellt, sondern auch die Dimensionen der letzteren mit Rücksicht auf die Homogenität gewählt, wie oben angegeben. Die örtliche Konstanz dem Lichtwege entlang wurde in folgender Weise kontrolliert: Eine Quecksilbervakuumröhre wurde mit der Kapillare horizontal zwischen den Polen gehangen. Das in vertikaler Richtung ausgesandte Licht wurde durch einen Spiegel in horizontaler Richtung reflektiert und fiel durch eine Linse auf den Spalt des Spektroskops. Eine Blende ließ nur dort Licht auf den Spalt fallen, wo derjenige Teil der Kapillare, der sich gerade zwischen den Polen befand, abgebildet wurde. In dem auf der photographischen Platte entstandenen stigmatischen Bilde des Tripletts Hg 5770 wurde die Distanz der Außenkomponenten an verschiedenen Stellen gemessen. Welche Punkte des Feldes den Endpunkten des Tripletts zugeordnet sind, kann man erschließen aus dem Bilde, durch die Linse auf den Spalt geformt. Sind diese Punkte bekannt, dann kann man jedem Punkte des Tripletts einen Punkt des Feldes zuordnen und die Feldstärke als Funktion des Ortes bestimmen. Das Ergebnis war, daß bei einer Poldistanz von 4,2 mm, den rechteckigen Stirnflächen von 15×4 mm und einem Strome von 20 Amp., die Feldstärke im Abstande von 4 mm nur 0,3 v. H. abgenommen hatte und im Abstande von 5 mm 0,7 v. H. Wenn die Flamme mitten im Felde stand, war also die Feldstärke einem Abstande von 8 mm entlang innerhalb 0,3 v. H. konstant. Bei obigen Aufnahmen war der Fall noch etwas günstiger, da die Poldistanz kleiner war.

In vertikaler Richtung änderte sich die Feldstärke schnell. Darum wurde mittelst der Blende unmittelbar vor dem Spalt, nur von Punkten, die weniger als ca. 1 mm ober und unterhalb der Mitte des Feldes lagen, Licht auf das Gitter zugelassen und die photographische Platte der Mitte der Linien entlang ausgemessen. Es wurden also wirklich die Zerlegungen in der Flamme und in der Röhre in gleich starken Feldern verglichen.

Auf die Temperatur des Gitters wurde besonders geachtet. Die Widerstände der Ströme für Magnet und Bogenlampe und die Bogenlampe selber verursachten oft merkliche Temperaturerhöhungen während der Versuche. Das Gitter dehnt sich aus und ändert seine Lage[1]) und folglich ändern sich auch Dispersion und Auflösungsvermögen. Die Abstände von Linien, die so nahe aneinander liegen wie die magnetischen Komponenten einer Spektrallinie, werden durch kleine Änderung in Dispersion nicht merklich beeinflußt; wohl aber können die Linien, besonders da sie in Absorption wahrgenommen werden, verwaschen werden, wie auch durch die Änderung im Auflösungsvermögen. Es wurde darum die Gittertemperatur immer kontrolliert mittels eines an der Hinterseite aufgehängten Thermometers, und die Expositionszeiten wurden nicht zu lange genommen. Bei der einen Aufnahme war die Temperaturzunahme während der ganzen Dauer des Versuches (2 Stunden) $0{,}2^0$ und also während der Röhrenaufnahme (40 Minuten) höchstens ungefähr $0{,}07^0$; bei der anderen während der Röhrenaufnahme $0{,}8^0$.

9. Auch wurden die Zerlegungen in Absorption durch die Oxyazetylen-Flamme und in Emission bei den elektrischen Funken verglichen. Die Funkenlinien wurden erregt nach der von Beck beschriebenen Methode[2]): Kohlestäbchen, getaucht in eine Schmelze von $NaNO_3$ und $AgNO_3$, mit dieser Änderung, daß die Stäbchen, nachdem sie in der Schmelze gewesen waren, mit destilliertem Wasser extrahiert wurden, um das nicht reduzierte Salz, das bei der Legierung

1) Astrophys. Journ. **6**, 169, 1897.

1) Oswald Holtz, Messungen im Bogen- u. Funkenspektrum des Kalziums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 101, 1913.

2) Ann. d. Phys. **39**, 926, 1912.

war, wegzunehmen; geschah dies nicht, so waren die Linien immer breit und selbst umgekehrt. Von der einzigen verwendbaren Platte, die ich bei diesem Teil meiner Untersuchung machen konnte, habe ich einen Kontaktabdruck gemacht, diesen und das Original gemessen, und die Mittelwerte genommen, um unabhängig zu sein von der Differenz im Aussehen des Absorptions- und Emissionsspektrums. Die Außenkomponenten von D_2 waren zu schwach. Die Zerlegung fand ich bei D_1 7 pro Mille, bei D_2 6 pro Mille kleiner als in der Flamme. Es kann sein, daß der Funken nicht im homogenen Teil des Feldes übergesprungen ist — die Poldistanz war etwas größer als bei den andern Aufnahmen, das Feld also weniger homogen; die Messungen sind aber auch weniger genau, da die Funkenlinien nicht so scharf sind als die Absorptionslinien in der Röhre.

10. In einer früheren Mitteilung von Woltjer und Zeeman[1]) ist schon aufmerksam gemacht auf den Unterschied im Intensitätsverhältnisse der äußeren und der inneren s-Komponenten von D_2 bei der Flamme und der Röhre. Die Außen- und Innenkomponenten haben bei der Röhre nahezu gleiche Intensität, während bei der Flamme und auch bei den Funken der Unterschied beträchtlich ist. Freilich sind sie auch bei der Röhre nicht genau gleich stark. Auch sieht man, wenn man durch allmähliches Erhitzen der Röhre die Linien zum Vorschein kommen läßt, zuerst die Innenkomponenten erscheinen, bald danach die Außenkomponenten. Jedenfalls ist aber der Unterschied mit der Flamme auffallend, sowohl bei Röhrchen mit größerem wie mit kleinerem Durchmesser als dem der Flamme (siehe Tafel XV, Fig. 1). Die Erscheinung wird also nicht verursacht durch Unterschied in den Längen des Lichtweges. Das Verhältnis der Stärken von Außen- und Innenkomponenten von D_2 scheint bei Flamme und Röhre verschieden zu sein. Die Erscheinung ist darum interessant, da nach der Voigtschen Theorie über die anormalen Zeemaneffekte der Spektrallinien vom D-Typus „Parameter, die bei einzelnen (mehrfachen) Linien wesentlich die Intensitätsverhältnisse zwischen den Zeemankomponenten bestimmen, in Systemen gekoppelter verschiedener Linien eine große Rolle bei der Bestimmung der geometrischen Verhältnisse der Zeemaneffekte spielen“[2]) und die Abstände der Komponenten in „starkem“ Felde beeinflußt werden durch das genannte Intensitätsverhältnis in „schwachem“ Felde. Ist dieses abhängig von der Temperatur, dann also auch die Lage der Komponenten in „starkem“ Felde.

1) Diese Zeitschr. **14**, 914, 1913.
2) Ann. d. Phys. **41**, 420, 1913.

11. Die mitgeteilten Wahrnehmungen zeigen auch deutlich den Einfluß der Koppelung der D-Linien. Nehmen wir die Mittelwerte der Aufnahmen a, c und d auf der zuerst beschriebenen Platte, dann finden wir für die Abstände der senkrechten Komponenten von den ursprünglichen Linien bei

D_1 $\quad -322{,}9\,,\ +312{,}3$
D_2 $-363{,}0\,,\ -238{,}9\,,\ +238{,}4\,,\ +400{,}0$
(+ nach Violett, — nach Rot).

Wie man sieht, ist der geometrische Schwerpunkt bei D_1 nach Rot verschoben; bei D_2 liegt die Mitte der Innenkomponenten an der Stelle der ursprünglichen Linie, die Mitte der Außenkomponenten ist nach Violett verschoben. Der Abstand der nach D_1 zugewandten Komponenten ist dadurch kleiner als der Abstand der anderen (siehe Tafel XV, Fig. 2).

Nach den Untersuchungen von Paschen und Back[1]) über anomale Zeemaneffekte und von Back[2]) über die Na-Linie 3303 bieten meine letzteren Wahrnehmungen natürlich prinzipiell nichts Neues. In Feldern von ca. 35000 C.G.S. ist besonders die Eindrückung des Sextetts von D_2 visuell sehr gut wahrnehmbar, sowie auch der Intensitätsunterschied in den Außenkomponenten von D_2. Vor dem Erscheinen meiner Dissertation hatte Herr Paschen Herrn Voigt „brieflich mitgeteilt, daß er nach Entdeckung der Koppelungswirkungen ..... auch an dem Duplett Na. 5896.0 Andeutungen von Veränderungen gleicher Art gefunden hat“[3]). Neuerdings hat auch Herr Popow[4]) diese Erscheinungen quantitativ verfolgt. Die Absicht in meiner Dissertation war nur nebenbei zu zeigen, daß diese Erscheinungen qualitativ und quantitativ mit der Voigtschen Theorie in Übereinstimmung sind insoweit als die Genauigkeit der Messungen geht.

Bezeichnen wir mit $3\mu_2$ den Abstand der D-Linien (alle „Abstände“ werden gemessen in Frequenzen), mit μ_n den normalen Abstand im Sinne der Lorentzschen Theorie, mit $\beta\,\frac{\mu_n}{3\mu_2}$, dann gibt die Voigtsche Rechnung für die Abstände der Komponenten zu den ursprünglichen Linien[5]):

$$D_1 \begin{cases} 1\ \ \mu_-' = -\frac{4}{3}\mu_n - 2\mu_2\left(\frac{1}{3}\beta^2 + \frac{1}{9}\beta^3\right) \\ 4\ \ \mu_+' = +\frac{4}{3}\mu_n - 2\mu_2\left(\frac{1}{3}\beta^2 - \frac{1}{9}\beta^3\right) \end{cases}$$

1) Ann. d. Phys. **39**, 897, 1912.
2) Ann. d. Phys. **39**, 926, 1912.
3) Ann. d. Phys. **43**, 1139, 1914.
4) Diese Zeitschr. **15**, 756, 1914.
5) Ann. d. Phys. **42**, 210, 1913.

$$D_2\begin{cases} 1\ \mu_-''' = -\frac{5}{3}\mu_n + 2\mu_2\left(\frac{1}{3}\beta^2 + \frac{1}{9}\beta^3\right) \\ 2\ \mu_-'' = -\frac{3}{3}\mu_n \\ 5\ \mu_+'' = +\frac{3}{3}\mu_n \\ 6\ \mu_+''' = +\frac{5}{3}\mu_n + 2\mu_2\left(\frac{1}{3}\beta^2 - \frac{1}{9}\beta^3\right) \end{cases}$$

Ist β sehr klein, also in schwachen Feldern, dann haben die eingeklammerten Terme, die den Koppelungseinfluß zeigen, keinen merklichen Effekt und gilt die Regel von Runge und Paschen strenge. Auf den Abständen symmetrisch gelegener Komponenten ist der Effekt von der dritten Ordnung und, da β bei meinen Versuchen 0,09 ist, unmerkbar. Wenn ich dann auch aus den Abständen an Linien 1 und 4 von D_1, 1 und 6, und 2 und 5 von D_2 μ_n berechne und aus diesen 3 Werten das Mittel nehme, finde ich bei der Flamme und der Röhre Zahlen, die weniger als 1 Proz. verschieden sind. Weiter habe ich aus den Beziehungen $\mu_+'' - \mu_-'' = 2\mu_n$ und $(\mu_+''' - \mu_-''') + (\mu_+' - \mu_-') = 6\mu_n$, und den aus den genannten Werten für μ_+'', μ_-'', usw. μ_n, β und dann weiter die Lagen der Komponenten mit und ohne Koppelung berechnet. Für β finde ich 0,09. In der folgenden Tabelle sieht man, wie deutlich der Einfluß der Koppelung ist und wie gut die Übereinstimmung mit der Theorie:

		Berechnet ohne Koppelung	Koppelungsterme	Berechnet mit Koppelung	Beobachtet
D_1	1	− 318,2	− 4,8	− 323,0	− 322,9
	4	+ 318,2	− 4,6	+ 313,6	+ 312,3
D_2	1	− 397,0	+ 4,8	− 392,2	− 393,0
	2	− 238,2	0	− 238,2	− 238,9
	5	+ 238,2	0	+ 238,2	+ 238,4
	6	+ 397,0	+ 4,6	+ 401,6	+ 400,0

Zusammenfassung: Die Methode von Wood und Zeeman, feine Absorptionslinien für Untersuchungen in starken Magnetfeldern zu erhalten, wird angewandt zur Vergleichung der magnetischen Zerlegung der D-Linien bei niedriger (Vakuumröhre von ab 300° C) und höherer (Oxyazetylen-Flamme und elektrischem Funken) Temperatur. Die Größe der Zerlegung ist innerhalb der Beobachtungsfehler (einige wenige pro Mille) dieselbe. Im Intensitätsverhältnis der äußeren und inneren senkrechten Komponenten von D_2 scheint ein Unterschied zu bestehen. Das Beobachtungsmaterial wird auch noch angewandt zur Demonstration der Koppelung zwischen den D-Linien.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Zeeman meinen herzlichen Dank sagen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das ermutigende Interesse, das er dem Verfasser stets dabei gezeigt.

Amsterdam, Oktober 1914.

(Eingegangen 16. Oktober 1914.)

Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente.

Von Fritz Paneth.

1. Bei der Erforschung der chemischen Natur der Radioelemente, die zunächst nur durch die Art ihrer Strahlung und Größe ihrer Zerfallskonstanten charakterisiert waren, wurde meist in der Weise vorgegangen, daß in der aktiven Lösung verschiedene bekannte Elemente gefällt wurden; fiel das betreffende Radioelement mit dem Niederschlag aus, so betrachtete man das als einen Beweis dafür, daß das Radioelement und das gefällte Element ähnliche chemische Eigenschaften besäßen. Ein solcher Schluß ist gerechtfertigt, wenn beide Elemente annähernd in gleicher Menge vorhanden sind, begegnet aber den schwerstwiegenden Bedenken, wenn die Konzentration des einen Stoffes — wie es bei den Radioelementen oft der Fall ist — um mehrere Zehnerpotenzen hinter der des andern zurückbleibt. Es fehlte nicht an Stimmen, welche diese Einwände geltend machten, aber skeptische Äußerungen, wie z. B. die von Godlewski[1]), daß wir über die chemischen Eigenschaften der kurzlebigen Radioelemente nicht das geringste aussagen könnten, fanden, so begründet sie waren, wenig Berücksichtigung und der Erfolg gab tatsächlich denen, welche sich durch theoretische Bedenken nicht abschrecken ließen, recht. Dies können wir heute, wo uns die chemischen Eigenschaften aller Radioelemente — namentlich durch die Aufdeckung ihrer Beziehungen zum periodischen System — mit Sicherheit bekannt sind, als erwiesen betrachten.

Hierdurch entsteht aber das neue Problem, wie es denn kommt, daß die Radioelemente in so extremen Verdünnungen ein so wohl definiertes chemisches Verhalten zeigen[2]), oder, schärfer formuliert, wie es möglich ist, daß ein Element von einem Reagens ausgefällt wird, bevor die Ionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt erreicht hat[3]).

1) T. Godlewski, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik 3, 134 f., 1906.

2) F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements (London 1911), p. 26.

3) K. Fajans und P. Beer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 3494, 1913; F. Paneth, Kolloid-Zeitschrift 13, 302, 1913.

2. Es war von verschiedenen Seiten die Befürchtung ausgesprochen worden[1]), daß bei den geringen Konzentrationen die chemischen Beziehungen noch besonders durch Adsorptionserscheinungen verwirrt werden müßten. Doch ließen einzelne Literaturangaben das Bestehen einer Gesetzmäßigkeit gerade in den Adsorptionsvorgängen vermuten[2]), und von diesem Gedanken ausgehend haben K. Horovitz und der Autor[3]) die Adsorbierung verschiedener Radioelemente durch eine größere Zahl schwer löslicher Salze und Oxyde untersucht. Sie fanden dabei die Regel, daß jene Radioelemente gut adsorbiert werden, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; unter analoger Verbindung ist hierbei die Verbindung des Radioelements mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden. Zur Erläuterung seien ein paar Zahlenangaben aus der Arbeit zitiert:

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge (in Prozenten der ursprünglich vorhandenen).			
$BaSO_4$	1/10 *n* HCl	81 %	Thorium *B*,	32 %	Thor. *C*
	1/10 *n* KOH	20	„	64	„
	1/10 *n* NH_3	100	„	86	„
Cr_2O_3	1/10 *n* HCl	2.5	„	69	„
$AgBr$	1 *n* HBr	81	„	34	„
$BaSO_4$	1 *n* HCl		88 %	Radium	
Cr_2O_3	1 *n* HCl		0	„	
$AgCl$	1 *n* HCl		0	„	

Man erkennt leicht in den angeführten Zahlen die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit: das Sulfat des Thorium *B* (isotop mit Blei) ist weder in Säuren noch in Ammoniak, wohl aber in Kalilauge löslich, das des Thorium *C* (isotop mit Wismut) ist dagegen in Säuren leicht, in Ammoniak und Kalilauge aber nicht löslich; Wismut neigt viel mehr als Blei zu hydrolytischer Spaltung und Bildung schwer löslicher Oxysalze; Bleibromid ist schwer, Wismutbromid leicht löslich; Radium endlich bildet ein in Säuren unlösliches Sulfat, dagegen ein leicht lösliches Hydroxyd und Chlorid.

Das Bestehen dieser Regel bot eine Möglichkeit, gerade durch Zurückführung auf Adsorptionswirkung zu erklären, warum man aus dem Mitausfallen mit einem fremden Element Schlüsse auf die chemische Natur des Radioelements ziehen durfte; „wir können uns den Vorgang der Ausfällung von Radioelementen so denken, daß der gebildete Niederschlag nur auf jene Radioelemente als kräftiges Adsorbens wirkt, deren analoge Verbindung unter den gegebenen Verhältnissen schwer löslich wäre; der Effekt ist ganz der gleiche, als ob das zugesetzte Reagens das Radioelement direkt fällen würde." Worauf aber diese, von der chemischen Natur so abhängige Adsorption beruht, ist unerklärt. So viel ist sicher, daß eine Begründung durch Änderungen der Oberflächenspannung, die sich bei vielen Adsorptionsvorgängen als aussichtsreich erwiesen hat[1]), hier keinen Erfolg verspricht; denn es ist unter anderem eine notwendige Folge dieser Theorie, daß die Reihenfolge der Adsorptionswirkung zweier Adsorbentien für zwei verschiedene Stoffe die gleiche sein muß; wir sahen aber oben, daß z. B. $BaSO_4$ mehr Thorium *B*, Cr_2O_3 mehr Thorium *C* adsorbiert. Wenn die erwähnte Regel, die sich auch für Polonium und bei einer beträchtlichen Zahl verschiedener Adsorbentien und Lösungsmittel als gültig erwiesen hat, in ihrer Formulierung das Wesen der Sache trifft, müssen wir versuchen, diese Adsorptionen direkt auf die verschiedene Löslichkeit der Stoffe zurückzuführen.

Ein wichtiger Punkt sei zunächst erwähnt: die Versuche sprechen dafür, daß die chemische Natur des Adsorbens in erster Linie für die Stärke der Wirkung maßgebend ist, nicht die Ionen im Lösungsmittel. Die Vermutung, daß ein Salz umso leichter adsorbiert wird, je näher zum Sättigungszustand es sich befindet[2]), dürfte nicht zutreffen; sonst müßten Oxyde in Schwefelsäure viel mehr Thorium *B* und Aktinium *X* (isotop mit Radium) adsorbieren als in Salzsäure, was durch Versuche widerlegt wurde, und Thorium *C* hätte keinen Grund, besonders stark von Oxyden festgehalten zu werden. Es bleibt demnach nur die Vermutung, daß das Adsorbens die spezifische Wirkung hervorruft. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß es möglich ist, eine Erklärung dafür zu geben, wenn man berücksichtigt, welche Rolle bei diesen Konzentrationen der kinetische Austausch der Atome an der Oberfläche des Adsorbens spielen muß.

3. Zur Deutung der Adsorbierung von Radioelementen an isotopen Adsorbentien brauchen wir keine speziellere Hypothese. Wir wissen, daß z. B. beim Schütteln von $PbSO_4$ in einer Lösung von Thorium *B* beständig *Pb*-Atome in Lösung gehen (teilweise an SO_4 gebunden, teilweise dissoziiert) und andere aus der Lösung sich an der festen Phase niederschlagen. Bei der vollkommenen Vertretbarkeit der Isotopen in allen chemischen Beziehungen werden

1) z. B. F. Soddy, loc. cit. p. 25.
2) F. Paneth, loc. cit. S. 304 f.
3) Mitteil. aus d. Institut f. Radiumforschung, LXIII. (wird in nächster Zeit auch in der Zeitschr. f. physik. Chemie erscheinen).

1) Siehe darüber besonders H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 143 ff.
2) K. Fajans und P. Beer, loc. cit. S. 3496.

unter den zurückwandernden *Pb*-Atomen sich auch *ThB*-Atome befinden und bei genügend langem Schütteln muß das Verhältnis *ThB*:*Pb* in der Lösung und in der Schicht, die an dem Austausche teilnimmt — und die wir uns zunächst scharf begrenzt als die oberste Molekülschicht des Adsorbens vorstellen wollen — dasselbe sein. Wenn wir mit radioaktiven Messungsmethoden die Veränderung der Lösung untersuchen, werden wir finden, daß die Lösung an Thorium *B* verarmt ist, mit andern Worten, daß Thorium *B* adsorbiert wurde, und wenn wir nichts vom Isotopismus von *ThB* und Blei wüßten, wäre der Mechanismus dieser Adsorption für uns nicht klarer als der irgendeiner andern. Die Adsorption wird umso stärker sein, je größer die Zahl der *Pb*-Atome in der Oberflächenschicht gegenüber den *Pb*-Atomen in der Lösung ist, also ceteris paribus je schwerer löslich das Adsorbens ist. Obwohl also $PbSO_4$ in Lösung geht und wir demnach, wenn wir die Blei-Isotopen gemeinsam betrachten, keine Adsorption, sondern eine Bereicherung der Lösung an Blei-Isotopen konstatieren müssen, wird *ThB* beträchtlich adsorbiert. In 1/10 n-Salpetersäure verschwanden 46 Proz. *ThB* aus der Lösung[1]). Die Adsorbierung ist noch stärker, wenn das Adsorbens noch weniger löslich ist; Bleichromat adsorbierte in 1/1000 n-Salpetersäure 70 Proz.[2]).

Es sollen, weil gerade der Fall der Adsorbierung von Isotopen theoretisch so durchsichtig ist, hierüber noch Versuche in verschiedener Richtung angestellt werden; es muß z. B. möglich sein, die Zahl der Atome der festen Phase, die an dem Austausch teilnehmen, mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen; also auch, unter der Voraussetzung, daß sie alle an der Oberfläche liegen, die Ausdehnung dieser Oberfläche, was für andere Adsorptionsversuche, bei denen diese Berechnung nicht ausführbar ist, Wert hätte. Ob der Austausch sich nur auf die Oberfläche erstreckt, wird vielleicht durch Versuche über die Geschwindigkeit der Adsorption zu entscheiden sein. Über die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration läßt sich voraussagen, daß bei den kurzlebigen Radioelementen, deren Menge gegenüber der Menge des in Lösung gegangenen Adsorbens verschwindet, Proportionalität zu finden sein muß. Z. B. lautet bei der Adsorbierung von *ThB* oder einem andern Bleiisotopen an einem Bleisalz die Formel für den Gleichgewichtszustand (immer unter der Voraussetzung, daß die Mischungsschicht scharf begrenzt ist und unter Vernachlässigung der geringen Löslichkeitsverminderung des Adsorbens durch Zusatz des Isotopen)

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads.}}}{\text{Isotop}_{\text{gel.}}} = \frac{Pb_{\text{Grenzfläche}}}{Pb_{\text{gel.}} + \text{Isotop}_{\text{gel.}} + \text{Isotop}_{\text{ads.}}}$$

Unter $Pb_{\text{Grenzfläche}}$ ist die Zahl der *Pb*-Atome der festen Phase, die an dem Austausch teilnehmen, unter $Pb_{\text{gel.}}$ die Zahl der in gesättigter Lösung des Adsorbens vorhandenen *Pb*-Atome verstanden. Man sieht, daß das Verhältnis des adsorbierten Teiles des Radioelements zu dem in Lösung verbleibenden konstant ist, wenn seine Menge gegenüber der Löslichkeit des Adsorbens zu vernachlässigen ist; die adsorbierte Menge ist also proportional der Konzentration; bei größeren Mengen der Isotopen (mit *ThB* nicht ausführbar, wohl aber prinzipiell mit Radium *G*)[1]) steigt die adsorbierte Menge langsamer als die Konzentration, folgt also qualitativ dem Verlauf der bekannten Adsorptionsisotherme, und wird endlich in dem extremen Fall, daß die Löslichkeit des Adsorbens klein ist gegenüber dem zugesetzten Isotopen, unabhängig von der Konzentration; die ganze Grenzschicht besteht dann praktisch nur aus dem Isotopen[2]).

4. Wenn wir auf die Adsorbierung nicht isotoper Elemente übergehen, müssen wir uns bestimmte Vorstellungen über die Kräfte machen, welche die kleinsten Teilchen des Kristalls zusammenhalten. Daß sie mit den chemischen Kräften nahe verwandt seien, ist schon öfters von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden[3]); in jüngster Zeit ist es namentlich durch die Untersuchung der Röntgenspektren möglich gewesen, sich eine zuverlässige Vorstellung von der Anordnung der Atome im Gitter der Kristalle zu verschaffen und die erhaltenen Resultate sind eine starke Stütze für die Auffassung, daß diese Anordnung durch die Natur der chemischen

1) Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die in der zitierten Arbeit von Horovitz und Paneth gewählten.

2) Bleisuperoxyd adsorbiert trotz seiner Unlöslichkeit nur etwa 26 Proz. *ThB*; zwischen den zweiwertigen *ThB*-Atomen und den vierwertigen Bleiatomen findet kein unmittelbarer Austausch statt und die Aufladung der *ThB*-Ionen erfolgt, wenn sie überhaupt stattfindet, mit zu geringer Geschwindigkeit. Gerade zur Feststellung dieser Tatsachen sind solche Versuche von Wert.

1) Reines Radium *G* (Atomgewicht 206·0) wurde kürzlich von O. Hönigschmid und St. Horovitz in kristallisierten Uranerzen aufgefunden (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, 15. Okt. 1914).

2) Auf den Vergleich der hier geltenden Adsorptionsisotherme mit den Adsorptionstheorien, welche ebenfalls zur Annahme eines Maximums der Adsorption führen, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

3) Siehe z. B. die Zitate aus älteren Autoren bei O. Lehmann, Molekularphysik (Leipzig 1889), besonders aber W. Nernst, Kinetische Theorie fester Körper. (In den „Mathem. Vorlesungen an d. Universität Göttingen". VI. [Leipzig 1914], S. 64ff.).

Valenzen bedingt ist. Es sei nur an das schlagendste Beispiel, das Kristallgitter des Diamants, erinnert[1]).

In unserem Fall interessieren uns mehr die Kräfte, die den Zusammenhalt kristallisierter chemischer Verbindungen, nicht der einfachen Elemente bewirken. Bekanntlich ließ sich bei $NaCl$ zeigen[2]), daß die Na- und Cl-Atome im Kristall getrennt liegen, daß sie also auch im festen Zustand wie in Lösung „dissoziiert" sind in dem Sinn, daß nicht zu einem bestimmten Na ein bestimmtes Cl gehört. Was das Lösungsgleichgewicht betrifft, erscheint es darum nicht recht begründet, anzunehmen — wie es bei Elektrolyten jetzt allgemein geschieht[3]) —, daß die feste Phase nur im Gleichgewicht steht mit den undissoziierten Molekülen in der Lösung, die ihrerseits mit den dissoziierten nach der Beziehung des Massenwirkungsgesetzes im Gleichgewicht sind. Man müßte sich den Lösungsvorgang so vorstellen, daß sich erst die Na- und Cl-Atome zu undissoziierten Molekülen vereinigen, und der dem Dissoziationsgrad entsprechende Bruchteil hierauf unter dem Einfluß des Lösungsmittels wieder dissoziiert. Man kann aber natürlich, statt zu sagen, Sättigung ist erreicht, wenn die Konzentration des undissoziierten Anteils den Wert c_0 erreicht hat, ebensogut das Produkt $c_1 \cdot c_2$ als maßgebende Größe einführen, wobei c_1 und c_2 die Konzentration der Na- und Cl-Ionen bedeutet und $c_1 \cdot c_2 = k \cdot c_0$; wenn nachgewiesen ist, daß die Moleküle schon im festen Zustand dissoziiert sind, dürfte die letztere Annahme die einfachere Vorstellung vom Mechanismus des Vorganges ermöglichen. Wir wollen sie bei unsern folgenden Überlegungen zugrunde legen, doch sei betont, daß nichts Wesentliches an den Resultaten geändert wird, wenn kein direkter Austausch von Ionen zwischen Lösung und fester Phase angenommen wird, da ja ein beständiger Austausch zwischen den Atomen dissoziierter und undissoziierter Moleküle stattfindet und daher auch unter der alten Annahme nach entsprechend langer Zeit vollständige Vermischung eintreten muß.

Wesentlich für unsere weitern Überlegungen und, wie es scheint, notwendig zur Erklärung der gefundenen Regel ist nur, daß wir — neben der selbstverständlichen Annahme des kinetischen Austausches zwischen Lösung und Oberfläche der festen Phase — dem elektropositiven und elektronegativen Bestandteil der Salze auch im festen Zustand gesonderte Valenzen zuschreiben und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlags auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückführen[1]). Das heißt also, daß wir z. B. im Fall des $BaSO_4$ annehmen, daß die Valenzen der SO_4-Gruppe eines Moleküls nicht ganz durch die Valenzen eines benachbarten Ba abgesättigt sind, sondern die Fähigkeit haben, noch andere Ba-Atome — die selbst wieder mit SO_4-Gruppen verbunden sein können — festzuhalten; und daß eben in dieser „Streuung" der Valenzen, ihrer Aufteilung auf verschiedene Ba-Atome, der Grund des Zusammenhaltens des festen $BaSO_4$ beruht. Ob die Ba-Atome und die SO_4-Gruppen im Kristallgitter gesonderte Plätze einnehmen, oder ob die undissoziierten Moleküle (in ähnlicher Weise wie die Wernerschen Nebenvalenzen) die konträren Bestandteile der benachbarten Moleküle zu binden vermögen[2]), ist für unsere Frage belanglos; in Anbetracht der schon erwähnten Ergebnisse der Röntgenspektrographie des $NaCl$ und verwandter Salze aber und besonders mit Rücksicht auf die Sicherheit, mit der A. Johnsen[3]) bei der Diskussion des Massengitters des Kalkspats zum Resultat kam, daß je ein C- und drei O-Atome räumlich und physikalisch enger zusammen gehören als die übrigen Atome, wird man wohl geneigt sein, auch bei allen ähnlich zusammengesetzten Elektrolyten die erste Möglichkeit anzunehmen. Wenn die erwähnten Valenzen sich fest aneinander ketten, wenn sie eine größere Neigung zu gegenseitiger Absättigung haben, als zum Eingehen einer Verbindung mit den Wassermolekülen, dann haben wir ein schwer lösliches Salz vor uns; oder umgekehrt, aus der Tatsache, daß $BaSO_4$ schwer löslich ist, schließen wir, daß Ba-Atome Neigung besitzen, sich an SO_4-Gruppen anzulagern.

Wenn wir nun — um auf die oben erwähnten Adsorptions-Versuche zurückzukommen — ebenso auch den Grund der Schwerlöslichkeit

1) W. H. Bragg and W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 277, 1913.

2) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 248, 1913 und **89**, 468, 1914.

3) In den ersten Arbeiten über dieses Gebiet wurde die Frage entweder nicht näher diskutiert (W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372, 1889) oder ausgesprochen, daß es unbekannt ist, „was in der Lösung das Gleichgewicht mit dem ungelösten Körper hält" (A. Noyes, ebenda, **6**, 242, 1890).

1) Dieselbe Annahme dürfte übrigens notwendig sein, wenn man für die Erscheinung, daß das schwerer lösliche von zwei isomorphen Salzen sich bei noch so geringer Konzentration in den Kristallen anreichert, wie z. B. $RaCl_2$ im $BaCl_2$, eine molekulartheoretische Vorstellung entwickeln will.

2) A. Werner (Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie [Braunschweig 1913], S. 65) hebt ausdrücklich die Tatsache hervor, daß „die Absättigung von Nebenvalenzen im besonderen durch solche Elemente erfolgt, deren Hauptvalenzbindungen mit dem betreffenden Element bevorzugt oder durch Beständigkeit ausgezeichnet sind."

3) A. Johnsen, diese Zeitschr. **15**, 712, 1914.

des $PbSO_4$ in dem Zusammenhalten der *Pb*-Atome und SO_4-Gruppen sehen, ist es ganz verständlich, warum Thorium *B* von $BaSO_4$ so stark adsorbiert wird. Beim Schütteln tritt ein reger Austausch der *Ba*-Atome ein; solche, die aus der Lösung auf die Oberfläche des Adsorbens auftreffen, werden von den SO_4-Gruppen festgehalten, während andere gleichzeitig in Lösung gehen. Wenn nun ein *ThB* oder *Pb*-Atom auftrifft, wird es in derselben Weise fixiert, denn entsprechend der Schwerlöslichkeit des $PbSO_4$ werden *Pb*-Atome gerade so wie *Ba*-Atome von den Valenzen der SO_4-Gruppen festgehalten; auftreffende *ThC*-Atome dagegen werden leicht wieder in die Lösung zurückwandern, entsprechend der Löslichkeit des Wismutsulfats in 1/10 n-Salpetersäure. Maßgebend für den Grad der Adsorption ist also tatsächlich die Löslichkeit der analogen Verbindung. Sollte diese geringer sein als die des Adsorbens, so ist zu erwarten, daß das betreffende Radioelement noch stärker adsorbiert wird als ein mit dem Adsorbens isotopes Element, im umgekehrten Fall schwächer. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse soll ebenso wie die der Adsorbierung von Isotopen an anderer Stelle gegeben werden.

5. Dieselben Kräfte, die wir hier als maßgebend für die Adsorbierung erkannt haben[1]), werden natürlich auch bei der Bildung eines Niederschlags ins Spiel kommen; Thorium *B* fällt ebenso aus, wenn Barium, wie wenn das isotope Blei als Sulfat gefällt wird. In diesem speziellen Fall handelt es sich um isomorphe Verbindungen, und daß solche einander vertreten, ist ja lange bekannt; als neues Faktum, das aus den Versuchen mit Radioelementen[1]) folgt, kommt aber hinzu, daß bei diesen Verdünnungen Isomorphie nicht notwendig, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung die Bedingung ist, um ein Element auch unterhalb seines Löslichkeitsprodukts zum Mitausfallen mit einem andern Element zu veranlassen[2]). Dies erscheint — unter der Annahme der erwähnten Kräfte — vollkommen verständlich, da der Begriff der Isomorphie ja durchaus nicht scharf ist; nicht absolute Gleichheit der Kristallform gilt für die Bildung von Mischkristallen als erforderlich, nur große Ähnlichkeit (nach andern noch mehr ein gleich großes Volumen der Kristallelemente); es darf keine starke Störung der Kristallstruktur bewirkt werden. So geringe Mengen, wie sie bei den Radioelementen vorliegen, können aber offenbar von jedem Kristall aufgenommen werden; die Vertretbarkeit ist hier nicht mehr an Isomorphie gebunden[3]), wenn sie auch wahrscheinlich noch dadurch begünstigt wird.

Es gibt Vertretbarkeit verschiedener Grade: Die vollkommene Vertretbarkeit der Atome einer Art, die für alle physikalischen und chemischen Vorgänge besteht, die Vertretbarkeit isotoper Atome, die bei allen „Elektronenreaktionen", also in der ganzen Chemie und Elektrochemie und manchen Gebieten der Physik Geltung hat, und gelegentliche Vertretbarkeit bei einzelnen chemischen oder physikalischen Vorgängen, die z. B. im Fall der Kristallbildung dann auftritt, wenn die reinen Verbindungen in Mengenverhältnis, Löslichkeit und Kristallform gewisse Bedingungen erfüllen. In je engeren Gebieten die Vertretbarkeit Geltung beansprucht, desto weniger ist sie auf eine bestimmte Gruppe chemischer Atome beschränkt. Nun ist durch das Löslichkeitsprodukt in seiner einfachen Formulierung die Grenze für die Fällbarkeit eines Elementes nur dann eindeutig festgelegt, wenn bloß Atome einer Art vorhanden sind; sowie eine Vertretbarkeit der Atome dieses Elements mit denen eines andern, isotopen oder nicht isotopen, vorliegt, ist die Behauptung nicht mehr richtig, daß vor Erreichung der Konzentration des Löslichkeitsproduktes das betreffende Element nicht gefällt werden könne. Bei Isotopen ist als Ionenkonzentration im Löslichkeitsprodukt einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen[4]); die

1) Es ist anzunehmen, daß die Valenzen zum Teil frei über die Kristallfläche hinausragen und F. Haber warf gelegentlich einer Diskussion (Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 521, 1914) die Frage auf, ob wir „als die Grunderscheinung der Adsorption bei den festen kristallisierten Stoffen nicht die Absättigung der Affinitäten betrachten sollen, welche von den in der Oberfläche gelegenen Atomen in den Nachbarraum hinausgehen." Für unser Problem dürfte diese Hypothese keinen Vorteil bieten; denn wenn das Löslichkeitsprodukt des zu adsorbierenden Stoffes noch nicht erreicht ist, könnte sich jedenfalls keine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche des Kristalls ablagern, und wenn wir bedenken, daß qualitativ die Adsorption an isotopen und nicht isotopen Adsorbentien ganz gleich verläuft und bei ersteren nur der kinetische Austausch, nicht aber das Ansetzen neuer Atome die Adsorption erklären kann, werden wir wohl am besten auch für die Entstehung nicht zusammenhängender Oberflächenschichten bloß den kinetischen Austausch zur Erklärung heranziehen. Ihn zu vernachlässigen, ist jedenfalls nicht gestattet und sowie wir ihn berücksichtigen, können wir die Kristallfläche ja nicht mehr als starre Ebene mit herausragenden Valenzen ansehen. Anders liegt der Fall bei Kolloiden, die in mancher Beziehung den übersättigten Lösungen vergleichbar sind, und hier wird die Beachtung der herausragenden Valenzen vielleicht notwendig sein.

1) Siehe K. Fajans und P. Beer, loc. cit.

2) Dazu kommt noch, daß wir es bei Fällungen ja nicht mit wohl ausgebildeten Kristallen zu tun haben und sich hier die Fähigkeit, die analoge schwerlösliche Verbindung eines nicht isomorphen Elementes mitzureißen, wahrscheinlich bis in die Konzentrationen der gewöhnlichen analytischen Chemie erstreckt. Es wird von Interesse sein, diesen Punkt näher zu untersuchen.

3) Vgl. W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl. (Stuttgart 1909), S. 182.

4) G. v. Hevesy u. F. Paneth, diese Ztschr. **15**, 797, 1914.

anderen Fälle von Vertretbarkeit sind komplizierter und bisher ist wohl nur der isomorpher Moleküle näher betrachtet worden. Das Verhalten der Radioelemente bei Adsorptionen und Fällungen läßt aber erkennen, daß bei extrem geringer Konzentration des mitzureißenden Stoffes die oben zuletzt erwähnte Art von Vertretbarkeit viel häufiger gilt, als wenn beide Stoffe in Konzentrationen derselben Größenordnung vorliegen und daß für so geringe Mengen von Kationen keine Ähnlichkeit mit dem elektropositiven Bestandteil eines Niederschlags, sondern nur Affinität zum elektronegativen erforderlich ist, um sie weit unterhalb der Konzentration des Löslichkeitsprodukts an die feste Phase zu binden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man von Adsorptionsversuchen ausgehend zu einem Verständnis der Fällungsreaktionen der Radioelemente gelangen kann.

Bei Adsorptionen ist die Gesetzmäßigkeit gefunden worden, daß Salze jene Radioelemente gut adsorbieren, deren analoge Verbindung — die Verbindung mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens — in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; dies spricht für die Anschauung, daß dem Anion und Kation auch im festen Zustand gesonderte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlags auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung des kinetischen Austausches von Atomen, der an der Oberfläche des Adsorbens stattfinden muß, genügt diese Annahme zur Erklärung der Adsorptionsregel; und auf dieselbe Ursache läßt sich auch die bekannte auffallende Erscheinung zurückführen, daß Radioelemente weit unterhalb der Konzentrationen ihrer Löslichkeitsprodukte gefällt werden können.

Wien, Institut für Radiumforschung[1]).

1) Vgl. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung LXXIV.

(Eingegangen 23. Oktober 1914.)

PHYSIKALISCHE TECHNIK.

Präzisions-Demonstrations-Meß-Rheostat aus der Göttinger Rheostaten- und Schalttafelfabrik Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

Dieser Präzisions-Demonstrations-Meß-Rheostat kann stets an Stelle eines Stöpselrheostaten verwendet werden, so z. B. zum Messen von unbekannten Widerständen, zum Bestimmen von Zersetzungsspannungen und von elektromotorischen Kräften von Elementen und Konzentrationsketten nach den verschiedenen Methoden (Kompensationsmethode nach Poggendorff, Du-Bois Reymond und nach der Methode von Fechner). Auch als Vergleichswiderstand bei Widerstandsmessungen nach der Brückenmethode wird der Rheostat mit Vorteil verwandt. In diesem Falle muß die Meßbrücke abgenommen werden, um alsdann Rheostat und Meßdraht getrennt voneinander benutzen zu können. Auch als Vorschaltwiderstand vor Galvanometer zum Verändern des Meßbereiches des Instrumentes eignet sich der Apparat vorzüglich; kurz überall da, wo es darauf ankommt, genaue Ohmwerte zu messen und weithin sichtbar zu machen.

Der Widerstand besteht aus 3 Dekaden von Einzelrheostaten mit der patentierten, induktions- und kapazitätsfreien Ruhstrat-Kreuzwicklung, die an der Rückseite in vertikalen Reihen übersichtlich angeordnet sind und folgende Ohmwerte besitzen.

I. Dekade:

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 Ohm.

II. Dekade:

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 Ohm.

III. Dekade:

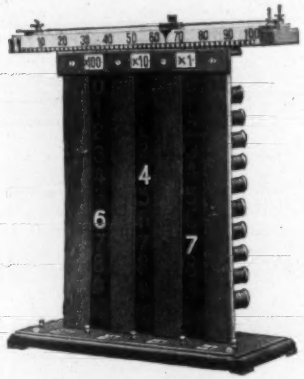
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Ohm.

Vermittels dreier Schiebereinrichtungen kann ein jeder dieser Einzelrheostaten eingeschaltet werden.

Die 3 Dekaden können mit Hilfe der auf dem Grundbrett angebrachten, isolierten Anschlußklemmen beliebig in Serie oder einzeln benutzt werden. Die Widerstandsspulen sind offen an der Rückseite montiert, so daß die Schaltung der patentierten Kreuzwicklung bequem demonstriert werden kann.

Die Ohmwerte der 3 Dekaden sind auf 3 vertikalen Glasskalen angegeben; diese sind schwarz hinterlegt, und nur die Ziffern von 0—10 sind durchsichtig, so daß dieselben, wenn der Schieber, an dem eine weiße Scheibe von der Größe der Skalenziffer angebracht ist, auf dem betr. Widerstand steht, die entsprechenden Zahlen auf der Vorderseite hell und deutlich erkennbar werden, während die übrigen Zahlen nicht sichtbar sind.

Auf der Rückseite des Rheostaten befinden sich gleichfalls 3 Skalen, auf denen die durch den Schieber eingeschalteten Widerstandswerte angegeben sind, so daß der Dozent die betreffenden Ohmwerte gleichfalls ablesen kann.



Auf diesen Demonstrationsrheostaten kann ein Demonstrations-Meßdraht von 500 mm Länge und 1 Ohm Gesamtwiderstand auch noch nachträglich bequem aufgesetzt werden und dieser steht alsdann gleichfalls in Verbindung mit 2 isolierten Anschlußklemmen auf der Grundplatte des Apparates. Dieser Meßdraht besitzt Millimeter- und Ohmskala, welch letztere gestattet, die zu messenden Werte direkt in Ohm abzulesen. Auf der vorderen, dem Hörer zugewandten Seite ist außerdem noch eine 100teilige, weithin sichtbare Skala angebracht, vor welcher ein, mit dem Schieber fest verbundener Zeiger bewegt werden kann.

Der Gesamtwiderstand des kompletten Demonstrations-Meßrheostaten beträgt also 1111 Ohm.

Da die Spulen abgeglichen und mit der induktions- und kapazitätsfreien Ruhstrat-Kreuzwicklung versehen sind, ist es möglich, sämtliche Ohmwerte von wenigen Hundertel Ohm bis 1111 Ohm genau zu messen und einem großen Auditorium sichtbar zu machen.

In der folgenden Tabelle sind die Stromstärken angegeben, mit welchen der Rheostat belastet werden kann.

Ohm	Ampere
1—3	2,5
4—6	1,2
7—9	1,0
10—30	0,8
40—60	0,7
70—90	0,5
100—300	0,4
400—600	0,3
700—1000	0,1

Der Gefälldraht hält dauernd 2 Ampere aus, ohne Schaden zu nehmen.

Gewicht des Rheostaten: 7,3 kg netto.

Größe des Rheostaten: 550 × 500 × 200 mm.

Gewicht des Meßdrahtes mit Millimeter-Ohm- und weithin sichtbarer Skala 1,8 kg netto.

Größe des Meßdrahtes 560 × 110 × 65 mm.

(Eingegangen 20. Oktober 1914.)

BESPRECHUNGEN.

J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. 138 S. mit 4 Tafeln und 19 Textfiguren. Leipzig, S. Hirzel. 1914. Geheftet 5 M., gebunden 6 M.

Als erster Band einer von Hirzel herausgegebenen „Physikalischen Bibliothek" ist vor kurzem das vorliegende Buch erschienen, in dem J. Stark zusammenfassend über seine Entdeckung der elektrischen Aufspaltung der Spektrallinien berichtet. Es ist in der kurzen Zeit seit Starks erster Mitteilung bereits eine reiche Literatur dieses neuen und fruchtbaren Gebietes entstanden und man wird deshalb mit Freude eine Darstellung aller bisher gewonnenen Resultate aus der Feder des Entdeckers begrüßen, um so mehr, wenn sie wie die vorliegende nicht nur eine überaus klare und übersichtliche referierende Besprechung der einschlägigen Arbeiten liefert, sondern auch eine Menge wertvoller experimental-technischer Hinweise und zu weiterer Forschung anregender spekulativ-theoretischer Betrachtungen enthält. Wie der Verfasser in der Einleitung ausführt, „will die Schrift nicht eine vollendete Wissenschaft vortragen, sondern nur dem Werden einer Wissenschaft förderlich sein. Sie hat ihren Zweck erreicht, wenn sie einerseits einen Überblick über die letzten Fortschritte der Atomdynamik, andererseits Anregung zu neuen experimentellen und theoretischen Untersuchungen gibt".

Das erste Kapitel „Vorbereitende Untersuchungen" enthält eine kurze Übersicht über die Eigenschaften der Kanalstrahlen; im letzten Abschnitt kommt der Verfasser auch auf die von ihm früher gefundene, leider wenig bekannte Erscheinung der teilweisen Polarisation der bewegten Intensität im Kanalstrahlenspektrum zu sprechen, zu deren genauerer Untersuchung dieser erneute Hinweis vielleicht eine Anregung geben wird. Das zweite Kapitel „Methoden" gibt eine Beschreibung der experimentellen Anordnungen zum Studium der elektrischen Aufspaltung im Längs- und Quereffekt, an die sich eine ausführliche Mitteilung über die verschiedenen Möglichkeiten anschließt, Kanalstrahlen auch anderer Elemente als der unter gewöhnlichen Verhältnissen praktikablen (z. B. der Alkalien und

einiger Metalle) herzustellen. Die zwei folgenden Kapitel beschäftigen sich dann eingehend mit dem eigentlichen Thema, nämlich mit den Besprechungen der zahlreichen Einzelbeobachtungen und — was vor allem wertvoll ist — mit einem Versuch, diese auf Grund des bereits vorliegenden Materials unter allgemeine Gesichtspunkte zusammenzufassen und Gesetzmäßigkeiten aus ihnen zu abstrahieren; dadurch wird am besten deutlich, in welcher Richtung sich die weitere Forschung zu bewegen haben wird. Daß in diesen Kapiteln (wie auch im folgenden) vorgreifend auch manches aus noch nicht publizierten oder noch nicht abgeschlossenen Arbeiten des Aachener Instituts mitgeteilt wird, dürfte nur von Vorteil sein für die Vollständigkeit des Gebotenen. Im einzelnen ist die Verteilung des Stoffes die, daß im dritten Kapitel „Abstand und Intensitätsverhältnis der elektrischen Komponenten einer Linie in Abhängigkeit von der Feldstärke" die Gesetzmäßigkeiten der Grobzerlegung behandelt werden; im Zusammenhang damit steht die Behandlung der Frage nach der Schärfe der Komponenten in Abhängigkeit von der Feldstärke, über die einige vorläufige Resultate mitgeteilt werden und auf deren Bedeutung für die Theorie der Leuchterregung hingewiesen wird. Die Ausführungen über die Grobzerlegung werden zunächst fortgesetzt im nächsten, vierten Kapitel „Elektrische Analyse von Linien derselben Serie und verschiedener Elemente", vor allem in der durch die Überschrift gekennzeichneten Richtung. Außerdem werden nun die Feinzerlegungen der *H*- und *He*-Linien und endlich die Beobachtungen an Elementen von größerem Atomgewicht und an einigen Banden des Stickstoffs sowie am Viellinienspektrum des Wasserstoffs besprochen.

Damit ist die Besprechung der experimentellen Literatur, soweit es sich direkt um den Starkeffekt handelt, erledigt. Der Inhalt des nun folgenden Kapitels „Verwandte Erscheinungen" dürfte auch von allgemeinerem Interesse sein. Gestützt auf das im vorhergehenden mitgeteilte Material, in erster Linie auf die Seriengesetze der Aufspaltung, zeigt der Verfasser, wie manche bisher nur schwer verständliche Tatsachen aus anderen Gebieten der Physik durch die elektrische Aufspaltung eine plausible Erklärung finden können. In erster Linie sind hier zu erwähnen die Verbreiterung und die Verschiebung der Spektrallinien durch Druck, deren Ursache der Verfasser in einer Aufspaltung durch die elektrischen Atomfelder sieht; auch für die Spektroskopie der Sonne ergeben sich interessante Anwendungen und Perspektiven von dem neu gewonnenen Standpunkt aus. In demselben Kapitel haben endlich noch zwei Abschnitte Platz gefunden, die bereits zum Thema „Theoretische Untersuchungen" des letzten (VI.) Kapitels überleiten. Es ist das eine Besprechung von W. Wiens letzter Arbeit über die der elektrischen analoge Aufspaltung im magnetischen Feld, die auf die Gültigkeit der klassischen Elektrodynamik auch für das Atominnere hinweist und Vorschläge zur Untersuchung der gleichzeitigen Einwirkung eines magnetischen und elektrischen Feldes auf das Atom, aus denen sich Folgerungen über die Freiheitsgrade der lichtschwingenden Elektronen ziehen lassen.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich, wie bereits bemerkt, mit der Theorie des Starkeffektes. Seine Entdeckung eröffnet einen neuen Weg zum Innern des Atoms und bietet gänzlich neuartige Einblicke in dessen Struktur. So ist es nicht verwunderlich, daß sich die Theoretiker sofort auf dieses neue Gebiet gestürzt und in zahlreichen Arbeiten mit mehr oder minder Erfolg eine Erklärung versucht haben. Stark bespricht zunächst die Theorien, die eine Erklärung vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik versuchen und vergleicht die von ihnen gelieferten Resultate mit der Erfahrung, ein Vergleich, der leider recht wenig günstig ausfallen muß. Es wäre hier vielleicht am Platz gewesen, nicht nur eine Kritik auf Grund eines derartigen Vergleiches zu geben, sondern auch auf die großen prinzipiellen Schwierigkeiten hinzuweisen, die allen Atommodellen mit nichtlinearem Kraftgesetz bei der Erklärung scharfer Spektrallinien und Spektren ohne die höheren harmonischen Schwingungen entgegenstehen. Wenn diese Schwierigkeiten nun auch bei der zweiten Art von Theorien — jenen die sich an die Ideen von Planck und Bohr anschließen — wegfallen, so sind auch diese Theorien, wie der Verfasser mit aller Bestimmtheit betont, mit großer Vorsicht aufzunehmen. Der Verfasser weist mit Recht darauf hin, daß insbesondere die Feinzerlegung darauf hindeutet, daß im Atom, insbesondere im *H*-Atom, im allgemeinen mehrere Serienelektronen vorhanden sind. Sehr hübsch formuliert der Verfasser die Bedenken mit den Worten „wer von dem Wasserstoffatom eine Einfachheit der Struktur erwartet ... der wird mit Unbehagen auf die Feinzerlegung der *H*-Serienlinien blicken und vielleicht den Versuch machen, seine bereits liebgewordene Idee hinter der Wolke einer unbestimmten Hypothese zu verstecken".

Eingesprengt in die Besprechung der theoretischen Literatur finden sich in diesem Kapitel auch manche eigene theoretische Überlegungen des Verfassers mitgeteilt, die nur skizzenhaft entworfen einer strengeren Kritik vielleicht nicht standhalten, die aber als Arbeitshypothesen von großem heuristischen Wert sein können.

Ein Verzeichnis aller einschlägigen Arbeiten beschließt das Buch, das sicherlich jeder nur mit Genuß lesen und auch der mit dem Thema bereits Vertraute mit reicher Anregung aus der Hand legen wird.

R. Seeliger.

R. W. Wood, Optique physique. Ouvrage traduit de l'anglais d'après la deuxième édition par H. Vigneron et H. Labrousti. 2 volumes. gr. 8. Tome I: Optique ondulatoire. VIII u. 433 S. m. 262 Figuren im Text und 5 Tafeln. 1913. Fr. 16.—. Tome II: Étude des radiations. 477 S. mit 145 Abbildungen im Text und 5 Tafeln. Fr. 18.—. Paris, Librairie Gauthier-Villars.

Die zweite Auflage von Woods Optik liegt hiermit in französischer Übersetzung vor. Da das Buch bisher in dieser Zeitschrift noch nicht besprochen ist, mag mit wenig Worten auf die Eigenart dieses Werkes wenigstens hingewiesen sein. Der Inhalt ist ähnlich angeordnet wie in dem bekannten Buche von P. Drude, nur ist der geometrischen Optik keine besondere Abteilung eingeräumt, sondern die wichtigsten ihrer Sätze sind gelegentlich in den Kapiteln über Reflexion und Brechung mitbesprochen. Dem ersten Band entspricht demnach etwa der Inhalt des Drudeschen Buches bis zu dem Kapitel über Polarisation des Lichtes. Der zweite Band beginnt dann mit der Darstellung der Maxwellschen Gleichungen, um darauf sogleich die Behandlung der Dispersions- und Absorptionstheorie auf Grund der Hypothese mitschwingender Teilchen zu bringen. Daran schließt sich sodann die Metalloptik, die optisch-aktiven Körper, die Magneto- und Elektrooptik. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen werden eingehend dargestellt sowie, nach

einem Kapitel über die Gesetze der Strahlung, auch die Diffusions- und Resonanzerscheinungen. Die Optik bewegter Medien bildet den Schluß. Der französischen Ausgabe ist ein Anhang über die neueren Untersuchungen des Verfassers über die Absorptions- und Resonanzerscheinungen am Quecksilber und Natriumdampf beigefügt.

Die Darstellung der mathematischen Theorie der optischen Erscheinungen ist von der in Drudes Lehrbuch nicht sehr verschieden. Aber nicht hier liegt der Schwerpunkt der Woodschen Darstellungsweise. Fast durchweg nämlich werden mit Hilfe plausibler Vorstellungen und Hypothesen zumeist durch geometrische Überlegungen fast ohne Rechnung die zu erwartenden Erscheinungen abgeleitet und mit dem Experiment verglichen. Dann folgt die Ableitung aus den Differentialgleichungen. Obwohl die mathematische Theorie keineswegs vernachlässigt ist, liegt doch wohl der größere Reiz des Woodschen Buches in den übrigen Abschnitten, weil man hier dem Verfasser auf seinen Wegen, welche ihm schon zu so vielen schönen Entdeckungen geführt haben, zu folgen glaubt.

Die meisten der mitgeteilten Experimente sollen in qualitativer Hinsicht möglichst schlagend die Folgerungen der vorgetragenen Anschauungen bestätigen, wenn auch die Beschreibung der Meßmethoden nicht vernachlässigt wird. Die experimentellen Anordnungen werden nicht nur schematisch, sondern mit allen Details wiedergegeben, so daß der Leser alle zur Nachahmung nötigen Daten zur Hand hat. So findet man z. B. im ersten Bande Anordnungen zur Demonstration der anomalen Dispersion, oder zur Sichtbarmachung und photographischen Aufnahme der Ausbreitung der Schallwellen bei Reflexion usw.; denn der Verfasser benutzt die Analogie zwischen Licht- und Schallwellen, um an der Hand der so erlangten Aufnahmen bei akustischen Wellen die analoge Ausbreitung der Lichtwellen vor Augen zu führen. Überhaupt werden, wo immer angängig, die Resultate der Experimente durch Reproduktion der dabei gewonnenen Photogramme direkt sichtbar gemacht. Im zweiten Bande werden die Abschnitte über Absorption, Fluoreszenz und Resonanz besonderes Interesse finden, da der Verfasser durch seine Entdeckungen diese Gebiete besonders gefördert hat. K. Försterling.

D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes in ruhenden isotropen Körpern. Theorie und ihre Folgerungen. 8. VI. u. 144 S. mit 28 Figuren. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. M. 3.60, geb. M. 4.—

Der Verfasser gibt eine Darstellung der Dispersionstheorie auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie. Für das Zustandekommen der Dispersion werden elektrische Resonatoren, welche in den Körpern enthalten sein sollen, verantwortlich gemacht. Über die Natur dieser Vorgänge werden spezielle Annahmen nach Möglichkeit vermieden. Die Wechselwirkung der einzelnen Resonatoren wird nicht vernachlässigt und nach dem Vorgange von H. A. Lorentz und M. Planck in Rechnung gesetzt. Die Darstellung dieser Theorie sowie die Diskussion an möglichst einfach gewählten Beispielen nimmt etwa das erste Drittel des Buches in Anspruch. Hierauf folgt die Vergleichung der entwickelten Formeln mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial, sowie eine Gegenüberstellung mit den Resultaten der „alten", ohne Wechselwirkung der Resonatoren operierenden Theorie. Es ergibt sich, daß beide Theorien gleich gut die Beobachtung darstellen, solange es sich um die Dispersion einer (absorbierenden oder durchsichtigen) Substanz unter konstanten physikalischen Bedingungen handelt. Eine erhebliche Überlegenheit der neuen Theorie tritt zutage bei der Anwendung auf die Änderung des Brechungsindex bei Variation der Dichte und bei Mischungen verschiedener Stoffe, wo die „alte" Theorie zum Teil ganz versagt, die neue aber noch ziemlich gute Übereinstimmung liefert. Auch bei chemischen Umwandlungen wird häufig die spezifische Refraktion aus den Indizes der Komponenten, wenn auch nur sehr roh, angenähert berechnet. Allerdings fallen auch nach der „neuen" Theorie berechnete Werte gänzlich falsch aus. Aber zuweilen sind auch die experimentellen Daten, auf welche sich die Berechnung stützt, sehr unsicher. Der Verfasser meint, daß doch aus den angegebenen Zahlen gefolgert werden könne, daß die Eigenschwingungen der Elemente beim Eingehen von Verbindungen in vielen Fällen keine Änderung erleiden. Inwieweit diese Ansicht zutrifft, mag dahingestellt bleiben, jedenfalls kommt Loria in seinem Buche über „Die Lichtbrechung in Gasen" zu dem entgegengesetzten Resultat.

In einem Schlußkapitel werden dann die allgemeinen Ansätze durch die Einführung der Elektronentheorie spezialisiert. K. Försterling.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Bern Dr. J. Abelin für organische Chemie, speziell für Chemie der Fettkörper, an der Universität Kiel Dr. Paul Horrmann für pharmazeutische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Universität Wien Dr. Adolf Franke zum a. o. Professor an derselben Hochschule.

Gestorben: Der a. o. Professor und Leiter des Instituts für Radiumkunde an der Bergakademie Freiberg Dr. Fritz L. Kohlrausch, der Herausgeber der Zeitschrift für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht, Direktor der Oberrealschule auf dem Uhlenhorst bei Hamburg Professor Dr. Ernst Grimsehl, der Privatdozent für mathematische Physik an der Technischen Hochschule Zürich Dr. Emil Cherbuliez.

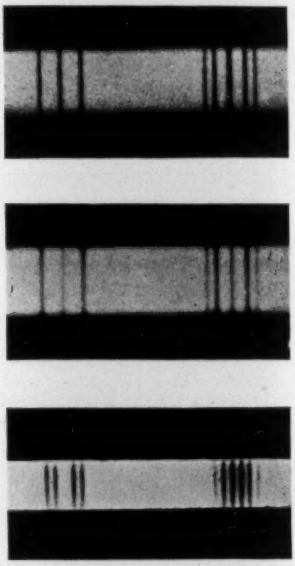
Angebote.

Assistenten.

Für das physikalische Institut der Technischen Hochschule zu **Hannover** werden zwei Assistenten **gesucht.** Näheres durch die Direktion des Instituts.

Für die Redaktion verantwortlich i. V. Privatdozent Dr. Max Born in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Magnetische Komponenten der *D*-Linien.



a

in Vakuumröhre (äußere Komponenten und *D*-Linien des Bogens).

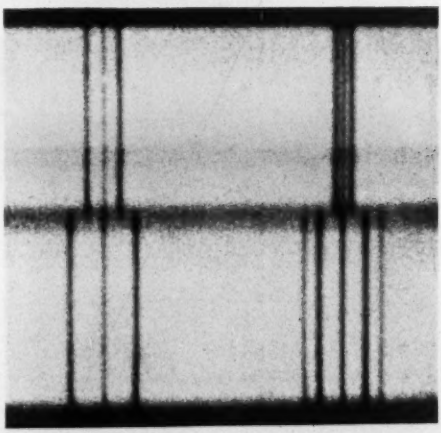
b

in Azetylen-Sauerstoffflamme (äußere Komponenten und *D*-Linien des Bogens).

c

im elektrischen Funken (alle Komponenten).

Fig. 1.



D_1 D_2

Magnetische Spaltung in starken Feldern.

Fig. 2.